ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Année 1891-92. **THÈSE** *N° 3.*

POUR L'OBTENTION

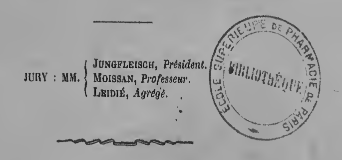
DU DIPLOME DE PHARMACIEN DE 1RE CLASSE

Présentée et soutenue le 30 Juin 1892, à 2 heures.

PAR ROUSSEL (MARIE-JEAN-BAPTISTE-JOSEPH)

Né à Paris le 2 Mars 1863.

LE CHLORAL ET SES DÉRIVÉS



JURY : MM. { JUNGFLEISCH, *Président.*
MOISSAN, *Professeur.*
LEIDIÉ, *Agrégé.*

COULOMMIERS
IMPRIMERIE PAUL BRODARD

1892

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Année 1891-92. THÈSE *N° 3.*

POUR L'OBTENTION

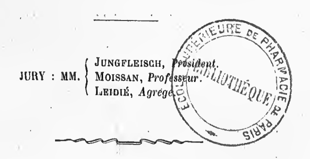
DU DIPLOME DE PHARMACIEN DE 1RE CLASSE

Présentée et soutenue le 30 Juin 1892, à 2 heures.

PAR ROUSSEL (MARIE-JEAN-BAPTISTE-JOSEPH)

Né à Paris le 2 Mars 1863.

LE CHLORAL ET SES DÉRIVÉS



JURY : MM. JUNGFLEISCH, *Président.*
MOISSAN, *Professeur.*
LEIDIÉ, *Agrégé.*

COULOMMIERS
IMPRIMERIE PAUL BRODARD

1892

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

ADMINISTRATION

MM. G Planchon, Directeur, ✱, ⚘ I.
A. Milne-Edwards, Assesseur, Membre de l'Institut, O ✱, ⚘ I.
E. Madoulé, Secrétaire, ⚘ I.

PROFESSEURS

MM. A. Milne-Edwards, O ✱, ⚘ I.	Zoologie.
Planchon, ✱, ⚘ I.	Matière médicale.
Riche, O ✱, ⚘ I.	Chimie minérale.
Jungfleisch, ✱, ⚘ I.	Chimie organique.
Le Roux, ✱, ⚘ I.	Physique.
Bourgoin, O ✱, ⚘ I.	Pharmacie galénique.
Bouchardat, ⚘ I.	Hydrologie et Minéralogie.
Marchand, ⚘ I	Cryptogamie.
Prunier, ⚘ I	Pharmacie chimique.
Moissan, ✱, ⚘ I.	Toxicologie.
Guignard, ⚘ I.	Botanique.
Villiers-Moriamé, ⚘ A, *Agrégé, chargé de cours*	Chimie analytique. *Cours complémentaire.*

Directeur honoraire : MM. Chatin, Membre de l'Institut, O ✱, ⚘ I.
Professeurs honoraires : Berthelot, Membre de l'Institut, G. O ✱, ⚘ I.
— Chatin, Membre de l'Institut, O ✱, ⚘ I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. Beauregard, ⚘ I.
Villiers-Moriamé, ⚘ A.
Leidié, ⚘ A.
Gautier.

MM. Bouvier, ⚘ A.
Bourquelot, ⚘ A.
Béhal.

CHEFS DES TRAVAUX PUBLICS

MM. Ouvrard : 1re année.	Chimie.
Lextreit, ⚘ A : 2e année	Chimie.
Radais : 3e année	Micrographie.

Bibliothécaire : M. Dorveaux, ⚘ A.

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

A MES PARENTS

A MES AMIS

A

MONSIEUR LE PROFESSEUR JUNGFLEISCH

PRÉSIDENT DE MA THÈSE

ET A

MONSIEUR LE PROFESSEUR DE LUYNES

HOMMAGE DE MON PROFOND RESPECT

ET DE MA VIVE RECONNAISSANCE

LE CHLORAL ET SES DÉRIVÉS

PREMIÈRE PARTIE



HISTORIQUE

En traitant de l'alcool par un courant de chlore, Pfaff [1] recueillit un liquide huileux qu'il prit pour la liqueur chlorée des Hollandais et qui n'était autre que le chloral. Berzélius combattit cette erreur, mais ne détermina pas la nature du nouveau corps.

En 1832, Liebig [2] répéta les expériences de Pfaff en faisant passer bulle à bulle, jusqu'à saturation, un courant de chlore sec dans un long tube, à moitié rempli d'alcool absolu. Vers la fin de l'opération, il chauffait le liquide pour provoquer le dégagement de l'acide chlorhydrique qui s'était formé pendant la réaction et dissous dans l'alcool. Il considéra l'huile obtenue comme un produit nouveau.

C'est donc à Liebig que revient véritablement l'honneur de la découverte du chloral. Toutefois, ce composé était encore mal défini, et son étude en fut reprise, dès 1834, par

1. *Schweizer Geidel Jahrbuch*, t. LV, p. 204.
2. *Ann. de Phys. et Ch.*, 2e série, t. XLIX, p. 146.

Dumas [1], à qui la science doit un procédé de préparation plus rapide et une série de recherches qui ont fixé sa composition chimique.

Le chloral était connu depuis longtemps; il restait un produit de laboratoire, intéressant au seul point de vue de la science, et le rôle important qu'il devait jouer en thérapeutique n'avait pas encore été soupçonné, lorsque, en 1869, Liebreich [2] découvrit et mit en évidence les propriétés hypnotiques et anesthésiques de son hydrate, propriétés si remarquables qu'elles furent de suite mises à profit et étudiées avec le plus grand soin.

Depuis ces travaux, déjà anciens, de Liebig, Dumas, Stædeler, etc., et les études plus récentes de Liebreich, Personne et Pinner, un grand nombre de chimistes et d'expérimentateurs ont enrichi l'histoire du chloral de faits nouveaux.

Ce sont les résultats de ces recherches, épars dans toutes les publications scientifiques, qu'il m'a paru intéressant de rassembler, pour essayer de faire une monographie complète du chloral et de ses dérivés.

DÉFINITION ET CONSTITUTION DU CHLORAL

L'analyse donne au chloral la composition centésimale suivante :

$$\left.\begin{array}{lcr} C & — & 16,251 \\ H & — & 0,664 \\ Cl & — & 72,251 \\ O & — & 10,834 \end{array}\right\} 100$$

1. *Ann. de Phys. et Ch.*, 2e série, t. LVI, p. 123.
2. *C. R.*, LXIX, p. 486.

Pour en déterminer la formule de constitution, M. Wurtz [1] chercha à reproduire le chloral par synthèse, en faisant agir le *chlore sec sur l'aldéhyde*, et en distillant le produit de la réaction. Mais il ne put obtenir que du *chlorure d'acétyle*, et un liquide dont la formule est, d'après l'analyse,

$$e.\ C^8H^7ClO^4$$
$$a.\ C^4H^7ClO^2,$$

c'est-à-dire un polymère de l'aldéhyde monochloré.

Le chloral ne put donc pas être reproduit; cependant, sachant que le chlorure d'acétyle,

$$e.\ C^4H^3ClO^2$$
$$a.\ CH^3\text{-}CO\text{-}Cl$$

bout à 51°, « quand on compare les points d'ébullition du chlorure d'acétyle chloré et du chloral, on arrive à cette conclusion que le second, qui bout à 94°,4, ne saurait être un produit de substitution du premier qui bout vers 105° ».

Revenant sur cette question, M. Personne [2], dans le but de régénérer l'aldéhyde par substitution inverse, traita le chloral par l'amalgame de sodium.

Cette transformation ne peut s'effectuer, à cause de l'influence des alcalis, qui donnent du chloroforme et de l'acide formique, mais elle se produit très facilement, quand on fait agir du zinc sur une solution d'hydrate de chloral, additionnée d'acide sulfurique. De notables quantités d'aldéhyde, accompagné de ses polymères, furent ainsi obtenues.

Ces faits, joints à celui de la combinaison du chloral avec

1. *Ann. de Phys. et Ch.*, 1857, 3e série, t. XLIX, p. 58.
2. Proc.-verb. de la séance de la Soc. chim. de Paris, 17 juin 1870, et *C. R.*, t. LXXI, p. 227.

les *bisulfites alcalins*, montrent bien que ce corps est de l'*hydrure de trichloracétyle* ou aldéhyde trichloré et que sa formule de constitution peut s'écrire en atomes :

$$CCl^3\text{-}CHO.$$

PRÉPARATION DU CHLORAL

I. *Synthèse du chloral.* — M. Wurtz, dans ses recherches sur la constitution du chloral, avait essayé, sans y réussir, de reproduire ce corps par l'action directe du chlore sec sur l'aldéhyde. En poursuivant cette action sur le chlorure d'acétyle, résultat partiel de la réaction, il recueillit un liquide bouillant à 105°, de formule e)$C^4H^2Cl^2O^2$, c'est-à-dire du chlorure d'acétyle monochloré.

Si le chloral ne peut se former dans ces conditions, c'est qu'en effet il se produit, en vertu de réactions secondaires, des corps qui prennent sa place ou le détruisent :

1° Il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'hydrogène

$$e.\ 2\ C^4H^4O^2 + 3Cl = 2C^4H^3ClO^2 + HCl + H$$
$$a.\ 2(CH^3\text{-}CHO) + 3Cl = 2(CH^3.COCl) + HCl + H.$$

2° L'acide chlorhydrique polymérise l'aldéhyde, qui se combine à lui-même, en donnant l'*aldéhyde crotonique*, avec élimination d'eau

$$e.\ 2C^4H^4O^2 + HCl = HCl + C^8H^6O^2 + H^2O^2$$
$$a.\ 2(CH^3\text{-}CHO) + HCl = HCl + CH^3.CH{=}CH\text{-}CHO + H^2O$$

3° Le chlore, continuant d'agir, se fixe sur l'aldéhyde butylique, pour donner d'abord l'aldéhyde monochloré, puis le *chloral butylique.*

$$e. \left\{ \begin{array}{l} C^8H^6O^2 + 2Cl = C^8H^5ClO^2 + HCl \\ C^8H^5ClO^2 + 4Cl = C^8H^3Cl^3O^2 + 2HCl \end{array} \right.$$

$$a. \left\{ \begin{array}{l} CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO + 2Cl = CH^2Cl\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO + HCl \\ CH^2Cl\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO + 4Cl = CCl^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO + 2HCl \end{array} \right.$$

La première de ces réactions suffirait, d'ailleurs, à empêcher la formation du chloral, car celui-ci est transformé en aldéhyde par l'hydrogène naissant en liqueur acide (Personne) [1].

Partant de ce fait, MM. Kræmer et Pinner ont pensé que la synthèse serait possible, si on déterminait la réaction en présence du carbonate de chaux [2].

En effet, on obtient de cette façon le chloral ordinaire et non le chloral butylique, mais le rendement ne peut être considérable, parce que le chlore, en présence de l'eau, jouant le rôle de corps oxydant, donne naissance au chlorure d'acétyle. D'ailleurs, MM. Wurtz et Vogt ont montré qu'il n'est pas nécessaire de soustraire l'aldéhyde à l'action de l'acide chlorhydrique, car, lorsqu'on fait passer pendant deux jours un courant de chlore sec dans un mélange, préalablement refroidi à — 20°, d'aldéhyde et d'eau, on obtient, à la distillation, de l'aldéhyde dichloré et du chloral. Ces conditions sont à peu près celles dans lesquelles s'était placé M. Pinner. La présence de l'acide chlorhydrique n'est donc pas nuisible; elle paraît même exercer une influence favorable. « Du reste, l'expédient imaginé par M. Pinner, s'il empêche l'acide chlorhydrique de s'accumuler, ne l'exclut pas de la liqueur qui ne peut attaquer le marbre que si

1. *C. R.*, t. LXXI, p. 227.
2. *Deuts. chem. Gesells.*, 1871, t. IV, p. 256.

elle est acide [1] ». Or, d'après Kékulé, il suffit d'une trace d'acide chlorhydrique pour transformer le chloral en métachloral.

II. *Méthode de Dumas.* — D'après M. Personne, qui a étudié comparativement les différents procédés, la méthode la plus simple, qui réussit le mieux et donne les produits les plus purs, est celle de Dumas.

Cette méthode consiste à soumettre l'*alcool absolu* à l'action du *chlore sec* [2].

Dans un grand récipient contenant, dès le début de l'opération, tout le sel marin et tout le bioxyde de manganèse qui devront être employés, on fait tomber de l'acide sulfurique par portions, à mesure du besoin. Le chlore passe d'abord dans un flacon vide et sec, où il se refroidit, se rend dans un vase à dessécher rempli de chlorure de calcium, traverse un flacon vide destiné à recevoir l'alcool en cas d'absorption, et arrive enfin dans un grand ballon, où il se trouve en contact avec l'alcool.

Les vapeurs d'acide chlorhydrique s'échappent du ballon par un tube qui les conduit dans une cheminée pourvue d'un bon tirage.

Les premières bulles de chlore donnent quelques étincelles, qui fournissent assez de chaleur pour décomposer une petite quantité d'alcool : de cette décomposition résulte la mise en liberté d'un peu de carbone.

Le chlore se convertit d'abord totalement en acide chlor-

1. *C. R.*, LXXIV, p. 777.
2. Dumas, *Ann. de Phys. et Chim.*, 1832, XLIX, p. 146.

hydrique, et dès que la conversion se ralentit, l'alcool se colore en jaune. On chauffe alors légèrement le ballon, sans interrompre le courant gazeux, et la coloration disparaît rapidement. Dès lors, la chaleur, dégagée par la combinaison, suffit pour entretenir une température assez élevée qui, d'ailleurs, ne doit pas dépasser 60°. On supprime donc le foyer, aussitôt qu'il n'est plus nécessaire. On peut même se trouver forcé de rafraîchir le ballon ou de ralentir le courant de chlore, car, si celui-ci est trop rapide, la température s'élève à 62°, et il se produit des petites détonations avec réduction du chloral et dépôt de carbone [1].

Ceci, du reste, est une modification avantageuse au procédé de Dumas, qui prescrit de chauffer l'alcool de plus en plus jusqu'à ce que le liquide presque bouillant n'agisse plus sur le chlore.

Lorsque le liquide a pris une coloration jaune persistante, on a atteint le terme de la réaction. Le produit est mêlé avec son poids d'acide sulfurique concentré, qui décompose ou dissout la plupart des matières autres que le chloral, en provoquant un abondant dégagement d'acide chlorhydrique. Le mélange, introduit dans une cornue, est immédiatement soumis à une distillation ménagée. Dès la première impression du feu, le chloral, transformé en métachloral, se rassemble à la surface sous forme d'une huile limpide, très fluide, qui se volatilise rapidement. Un peu avant que la couche huileuse ait entièrement disparu, on arrête l'opération.

Le produit recueilli n'est pas encore du chloral pur.

1. Benno Franz. *Journal für praktische Chemie*, CVIII, 61.

Lorsqu'on prépare le chloral en petite quantité, l'opération n'est pas très longue. En 12 heures, on peut convertir en chloral 200 grammes d'alcool; en opérant sur 500 ou 600 grammes, l'expérience n'a jamais demandé plus de 3 jours [1].

Mais, dans l'industrie, il n'en est pas de même; et lorsqu'on traite 75 kilgrammes d'alcool, il faut maintenir le courant gazeux sans interruption, pendant deux semaines environ.

En considérant que, pour traiter 1/2 litre d'alcool, il faut au moins 1200 litres de chlore et que, par suite de ce traitement, il se forme environ 1500 litres d'acide chlorhydrique, on se fera facilement une idée des précautions à prendre, et de l'énorme quantité de gaz absorbés ou produits par la préparation industrielle.

Dans les usines où l'on fabrique le chloral, l'appareil est monté de façon à ce que les préparations se succèdent sans interruption. Le chlore, produit dans un grand récipient en terre, est séché dans plusieurs flacons de Woulf, d'où il se rend, par un certain nombre de tubes en grès ou en verre, à un nombre correspondant de jarres à moitié remplies d'alcool et étagées sur des gradins en maçonnerie. Le chlore, après avoir traversé les jarres de l'étage inférieur, passe dans celles des étages supérieurs, jusqu'à ce que la réaction soit terminée dans les premières.

A ce moment, on intercepte, dans une des séries, le passage du gaz qui continue à traverser les séries voisines : la première jarre est portée à la distillation, toutes les autres

1. Dumas, *loc. cit.*

sont descendues d'un étage, et lorsque les joints ont été refaits, le courant gazeux est rétabli.

Pendant toute la durée de la préparation, le passage du gaz est réglé automatiquement par des appareils thermométriques. Dès que le premier appareil producteur du chlore a donné tout le gaz qu'il pouvait fournir, un second appareil fonctionne à son tour, pendant que le premier est disposé pour une opération subséquente.

Cet appareil existe, tel qu'il vient d'être décrit, à l'usine de la pharmacie centrale à Saint-Denis.

En Allemagne où se fabrique la plus grande partie du chloral, on procède à peu près de la même façon. Il m'a été impossible de visiter aucune usine; j'ai pu, cependant, recevoir par lettre quelques renseignements que je ne traduis pas ici, parce qu'ils sont en contradiction avec les précautions que nous savons nécessaires.

Quels que soient l'appareil adopté et les modifications apportées au procédé originel de Dumas, le rendement obtenu n'est pas très abondant; cependant, ce rendement est un peu meilleur, et surtout la marche de l'opération est plus rapide, lorsque, suivant le conseil de M. Page, on additionne l'alcool d'un peu de perchlorure de fer.

Il est bon, aussi, d'ajouter à l'extrémité de l'appareil un tube vertical, où les vapeurs d'alcool subissent encore l'action du chlore. De plus, on doit soigneusement refroidir les gaz avant leur dégagement dans la cheminée d'appel, afin de condenser l'éther chlorhydrique formé, et en même temps les vapeurs de chloral entraînées par cet éther.

THÉORIE DE LA FORMATION DU CHLORAL ET PRODUITS SECONDAIRES DE SA PRÉPARATION

On peut admettre que le chlore enlève d'abord de l'hydrogène à l'alcool pour former l'aldéhyde; puis l'aldéhyde se transforme en chloral, soit par substitution directe, soit en passant par l'intermédiaire d'un autre composé; mais, en réalité, la réaction est très complexe. En effet : 1° Le chlore enlève un équivalent d'hydrogène à l'alcool pour produire de l'aldéhyde et de l'acide chlorhydrique [1]. Celui-ci s'unit à l'alcool en donnant naissance, avec élimination d'eau, à l'*éther chlorhydrique*, que M. Hoffmann utilise pour la préparation en grand de l'*éthylamine*.

Une partie de l'aldéhyde, en se combinant à l'alcool, forme l'aldéhyde dialcoolique ou acétal (MM. Wurtz et Frapoli). Une autre partie, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, se combine à lui-même, pour donner l'*aldéhyde butylique*.

L'eau, éliminée pendant la formation de l'éther chlorhydrique et de l'aldéhyde butylique, oxyde l'alcool et le transforme en *acide acétique* en donnant d'abord l'aldéhyde, car l'oxygène ne peut se fixer directement sur l'alcool qu'en présence du platine ou de certains ferments.

L'acide acétique formé s'unit à l'alcool pour donner l'*éther acétique*, dont M. Dumas a vérifié la production, en exposant au soleil un ballon contenant du chlore et de l'alcool.

2° Le chlore continue à réagir sur les composés précédents. C'est ainsi qu'en attaquant l'aldéhyde, il produit

1. Kræmer, *Deuts. chem. Gesells.*, 1870, t. III, p. 257.

deux séries de dérivés : 1° *les aldéhydes chlorés*, parmi lesquels le chloral; 2° *les chlorures d'acides*, dont le plus remarquable, le chlorure d'acétyle, prend aussi naissance dans l'attaque de l'acide acétique par l'acide chlorhydrique. Ce chlorure est décomposé par l'alcool en éther acétique et acide chlorhydrique, et par l'eau en acide acétique et acide chlorhydrique et se combine à l'aldéhyde, pour donner le composé liquide bouillant à 124° (Wurtz)

$$e.\ C^4H^4O^2,C^4H^3ClO^2$$
$$a.\ CH^3\text{-}CHO\text{-}CH^3\text{-}COCl.$$

L'aldéhyde butylique subit les mêmes transformations que l'aldéhyde ordinaire, et parmi ses dérivés chlorés, le plus important est le chloral butylique (Pinner et Klein) [1].

L'acétal donne de même des dérivés de substitution mono, bi et trichlorés.

$$e. \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^{13}ClO^4 \\ C^{12}H^{12}Cl^2O^4 \\ C^{12}H^{11}Cl^3O^4 \end{array} \right. \qquad a. \left\{ \begin{array}{l} CH^2Cl\text{-}CH{=}(OC^2H^5)^2 \\ CHCl^2\text{-}CH{=}(OC^2H^5)^2 \\ CCl^3\text{-}CH{=}(OC^2H^5)^2 \end{array} \right.$$

Au point de vue purement théorique, le chloral présente un intérêt tout exceptionnel.

M. Dumas a fait remarquer qu'au terme de l'action du chlore sur l'alcool, celui-ci a conservé tout son carbone et tout son oxygène intacts. Le chlore n'a déplacé que trois équivalents d'hydrogène sur les six équivalents qui entrent dans la constitution de l'alcool, et dont le chloral ne renferme plus qu'un seul équivalent. C'est donc que l'alcool peut être représenté par de l'eau unie à de l'hydrogène carboné

1. *Soc. chim.*, t. XXXII, p. 145.

C^4H^4,H^2O^2. Aussi, peut-on figurer l'action du chlore sur l'alcool à l'aide des deux formules suivantes qui correspondent à ses deux phases :

$$e. \left\{ \begin{array}{l} C^4H^6O^2 + 2Cl = C^4H^4O^2 + 2HCl \\ C^4H^4O^2 + 6Cl = C^4HCl^3O^2 + 3HCl. \end{array} \right.$$

$$a. \left\{ \begin{array}{l} CH^3\text{-}CH^2.OH + Cl^2 = CH^3\text{-}CHO + 2HCl \\ CH^3\text{-}CHO + 3Cl^2 = CCl^3\text{-}CHO + 3HCl. \end{array} \right.$$

PURIFICATION

Le traitement par l'acide sulfurique a eu pour résultat la dissolution ou la décomposition de la plupart des matières autres que le chloral. Le produit est introduit dans un ballon muni d'un thermomètre plongeant dans la vapeur : par l'ébullition on élimine l'acide chlorhydrique et l'éther sulfurique provenant de l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool non attaqué par le chlore.

Le point d'ébullition, d'abord inférieur à 94°, arrive à ce terme et s'y fixe. A ce moment, le produit est porté sur de la chaux éteinte récemment calcinée au rouge et distillé au bain d'huile ou d'eau salée. On recueille ainsi le chloral, que Dumas regarde « comme pur, ou à bien peu de chose près ».

La chaux a pour objet de retenir l'acide chlorhydrique qui souille encore le chloral; mais, ainsi que le fait observer Liebig [1], il faut éviter d'en employer un excès. En effet, dès que la matière est presque entièrement volatilisée et que la chaux se trouve en présence de la vapeur de chloral, il

1. *Loco citato.*

s'établit une réaction des plus vives. La chaux devient incandescente, et tout le chloral se trouve détruit et remplacé par une huile jaunâtre qui se volatilise. En même temps que le chlorure de calcium, il se forme une matière brune qui reste avec lui dans la cornue.

On peut encore, pour opérer la purification, utiliser la transformation du chloral en son polymère insoluble par son contact prolongé avec l'acide sulfurique. On sépare le chloral insoluble, et après l'avoir lavé à l'eau, et séché, on le soumet à la distillation. Vers 180° le chloral ordinaire est régénéré ; on termine sa purification en distillant sur le carbonate de chaux.

FORMATION DU CHLORAL

La formation du chloral a été signalée dans diverses réactions, qui pourraient être utilisées pour sa préparation, si le mode opératoire et le rendement étaient avantageux.

1° C'est ainsi que sa présence a été constatée dans les produits de l'action de l'acide sulfurique sur le *trichloracétal*, dont les molécules alcooliques sont éthérifiées. (M. Paterno.)

$$e.\ C^{12}H^{11}Cl^{3}O^{4} + 2S^{2}H^{2}O^{8} = C^{4}HCl^{3}O^{2} + 2C^{4}H^{4}S^{2}H^{2}O^{8} + H^{2}O^{2}.$$

$$a.\ C^{2}HCl^{3}{=}(OC^{2}H^{5})^{2} + 2[SO^{2}(OH)^{2}] = C^{2}HCl^{3}O$$
$$+ 2(SO^{2}\text{-}OH\cdot OC^{2}H^{5}) + H^{2}O.$$

2° Il prend naissance pendant la distillation de l'*éther tétrachloré* sur l'acide sulfurique (Wurtz et Vogt).

$$e.\ C^{8}H^{6}Cl^{4}O^{2} = C^{4}HCl^{3}O^{2} + C^{4}H^{5}Cl.$$

$$a.\ C^{2}HCl^{3}(OC^{2}H^{5})^{2} = C^{2}HCl^{3}O + C^{2}H^{5}Cl.$$

3° Il a été rencontré par M. Malaguti et ensuite par M. Regnault dans les produits de l'action du *chlore sec sur l'éther* [1].

4° Kane croit l'avoir obtenu par l'action du *chlore sur l'acétone* [2].

5° Stædeler a montré que le chloral pouvait se former pendant le traitement des *hydrates de carbone*, *amidon*, *sucre*, etc., par le chlore.

6° Le chlore donnant avec l'aldéhyde de l'acide chlorhydrique, MM. Wurtz et Vogt, en traitant par un courant de *chlore* un *mélange d'aldéhyde et d'eau*, ont obtenu un hydrate visqueux, d'où ils ont retiré un mélange d'aldéhyde dichloré et de chloral [3].

PROPRIÉTÉS DU CHLORAL

A l'état pur, le chloral se présente sous la forme d'un liquide incolore, oléagineux, fumant légèrement à l'air, tachant le papier comme les corps gras, d'une odeur vive et pénétrante, d'une saveur âcre et brûlante, irritant les yeux, provoquant le larmoiement et la toux. Il est très hygrométrique; les parois des vases où on le conserve se couvrent de petits cristaux d'hydrate provenant de l'absorption de l'humidité atmosphérique.

Il bout et distille, sans se décomposer, à 94°,4 (Dumas), à 99°,6 (Kopp).

1. *Ann. de Phys. et Ch.*, LXXI, p. 396.
2. *Poggendorf's Annalen*, XLIV, p. 473.
3. *C. R.*, LXXIV, p. 777.

Sa densité est à 0° 1,5183 (Kopp), à 0°, rapporté à l'eau à 4°,1,5417 (Passavant), à 18°,1,502 (Liebig) et devient à l'ébullition, 1,3692 (Passavant)[1].

Sa densité de vapeur à 97°,73 (corrigé) est 4,986 (Kopp), 5,13 (Dumas).

Le chloral est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il dissout le brome, l'iode qui le colore en pourpre, le soufre et le phosphore, surtout à chaud.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Action de la lumière. — Lorsqu'on enferme du chloral dans un ballon où l'on a fait le vide, et qu'on a muni d'un tube abducteur ouvrant sur le mercure, on constate que, sous l'influence des rayons solaires, il se dégage un gaz, et qu'il se forme des cristaux au sein du liquide limpide.

D'après M. G. Lemoine[2], la lumière solaire favorise le changement du chloral anhydre en chloral insoluble; la chaleur dégagée par ce changement allotropique détermine la décomposition d'une partie du liquide et le dégagement de volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide chlorhydrique. Ce dégagement de gaz est d'autant plus considérable que la lumière est plus vive.

En opérant sur 15 grammes de chloral anhydre, M. Lemoine a recueilli 89 centimètres cubes de gaz, après 14 heures d'exposition; une seconde expérience lui a donné 65 centimètres cubes, après 2 heures et demie; en faisant l'expé-

1. *Journal of the chemical Society*, t. XXXIX, p. 212.
2. *Bull. de la Soc. chimique*, 1881, XXXVI, p. 941.

rience en vase scellé, on s'expose à une explosion dangereuse.

Action de la chaleur. — Le chloral distille sans altération; au rouge, sa vapeur, en passant sur le fer et sur le cuivre, se décompose, en donnant du chlore qui se combine aux métaux, du carbone qui se dépose sur les chlorures et de l'oxyde de carbone.

Action des corps simples. — L'*hydrogène naissant* attaque le chloral; cependant, lorsqu'il est en grand excès, et lorsque l'acide qui l'a produit est plus énergique que l'acide formique, celui-ci ne peut pas s'unir au métal. Dans ce cas, le chloral ne se dédouble pas, mais tout le chlore de sa molécule est remplacé par l'hydrogène, et il y a *régénération d'aldéhyde* (Personne).

Il n'en est pas de même lorsque le chloral se trouve au contact du zinc seul : en se plaçant dans ces conditions, M. Cotton [1] a observé que *la plupart des métaux* décomposent le chloral, qu'il se forme un chlorure métallique, et que la décomposition varie avec la température, la nature et l'état de division du métal.

Lorsqu'on fait agir une feuille de *zinc* coupée en carrés de *un centimètre de côté*, la réaction commence à la température ordinaire, mais très lentement. Dès que la température atteint 80° à 100°, le dégagement gazeux, provenant de l'attaque de 10 grammes de chloral par 600 grammes de zinc, est assez rapide pour fournir, en 1 heure, 125 centimètres cubes de gaz. Le mélange gazeux est formé d'hydrogène, de formène et de traces de produits chlorés.

Le résidu solide contient du chlorure et de l'oxychlorure

1. *Soc. chimique*, 1884, II, 622.

de zinc qui recouvre le métal et interrompt presque complètement l'action au bout de deux heures environ. Si on continue à chauffer, le chlorure de zinc attaque le chloral, et le liquide prend une teinte brune.

Le *mercure* amalgamé au zinc entrave la réaction au lieu de la favoriser.

Si le zinc est *pulvérulent*, la réaction est assez vive, même à la température ordinaire; la chaleur s'élève d'abord spontanément et retombe ensuite. Dès qu'on porte à l'ébullition, il se produit un dégagement tumultueux d'hydrogène entraînant les produits de réduction du chloroforme, tels que formène mono et bichloré.

L'action du *fer en fragments* est différente. Lorsqu'on chauffe 1 kilogramme de pointes de Paris moyennes avec une solution de 50 grammes d'hydrate de chloral dans 300 grammes d'eau, il se distille une forte proportion de chloroforme non attaqué, et une autre partie de chloroforme subit la même réduction qu'avec le zinc.

La quantité d'hydrogène produite par le *fer porphyrisé* est bien plus grande; il en résulte que le chloroforme est réduit au moment de sa formation, en donnant des corps identiques à ceux de l'action du zinc, et aucune trace de chloroforme ne se condense.

En résumé, en présence des métaux, le chloral se dédouble en acide formique qui s'unit au métal, et en chloroforme, qui, devenu libre, est attaqué par l'hydrogène naissant, et transformé, suivant les conditions de l'expérience, soit en formène, soit en produits de réduction du chloroforme.

L'action est donc ramenée à celle des métaux sur le chloroforme.

Le *chlore* dans l'obscurité reste sans action sur le chloral, même après quinze jours de contact; à la lumière diffuse, il se produit une réaction lente; à la lumière solaire, l'attaque est très vive. Au bout de 2 ou 3 heures, le flacon, dans lequel a été faite l'expérience, est complètement décoloré. A l'ouverture de ce flacon, on constate un excès de pression notable et la production d'un gaz qui provoque le larmoiement et contient de l'acide chlorhydrique et du chlorure de carbonyle. Le liquide qui s'est condensé, est, d'après l'analyse, du tétrachlorure de carbone [1]. Cette réaction s'est produite en vertu de l'équation suivante :

$$e.\ C^4HCl^3O^2 + 4Cl = C^2Cl^4 + C^2Cl^2 + HCl + O^2$$
$$a.\ CCl^3\text{-}CHO + 4Cl = CCl^4 + C^4Cl^2 + HCl + O.$$

Ce fait contredit M. Beilstein qui affirme, dans son Traité de chimie [2], que le chlore, même sous l'influence de la lumière solaire, est sans action sur le chloral.

Une molécule de *brome* [3] chauffée à 150° en tubes scellés avec une molécule de chloral, jusqu'à décoloration du produit, donne du *bromotrichlorométhane*, du bromure de trichloracétyle, de l'acide bromhydrique et de l'oxyde de carbone.

$$e. \left\{ \begin{array}{l} C^4HCl^3O^2 + 2Br = C^4BrCl^3O^2 + HBr \\ C^4HCl^3O^2 + 2Br = C^2Cl^3Br + C^2O^2 + HBr. \end{array} \right.$$

$$a. \left\{ \begin{array}{l} CCl^3\text{-}CHO + Br^2 = CCl^3.CO.Br + HBr. \\ CCl^3\text{-}CHO + Br^2 = CCl^3Br + CO + HBr. \end{array} \right.$$

Les produits sont difficiles à séparer par distillation,

1. M. Gautier, *Soc. chim.*, 1887, t. XLV, p. 86.
2. *Handbuch der organischen Chemie*, 2e édition, p. 760.
3. M. Oglialoro, *Deuts. chem. Gesells.*, VII, p. 1405.

mais, si on les traite par l'eau, on sépare le bromochlorure de carbone et on transforme *a.* CCl^3COBr en acide *trichloracétique*.

Composés halogénés. — L'action des composés halogénés est tout autre : en traitant par le *chlorure d'aluminium* une solution de chloral dans la benzine, M. A. Courles [1] a obtenu trois produits, dont un aldéhyde, ayant pour formule

e. $C^{16}H^6Cl^2O^2$,
a. $C^6H^5\text{-}CCl^2\text{-}CHO$,

liquide très stable, à odeur de rose et distillable dans le vide sans décomposition; deux solides [2] représentés par les formules suivantes :

e. $C^4Cl^2(C^{12}H^6)^2$.
a. $CHCl^2\text{-}CH\ (C^6H^5)^2$ } fusible à 74°.

e. $C^{44}H^{17}Cl$.
a. $C^{22}H^{17}Cl$. } fusible à 83°;

et enfin un troisième solide isomère du tétraphényléthylène.

Le *bromochlorure de phosphore* (Paterno), obtenu par l'action du brome sur le trichlorure de phosphore refroidi dans la glace, additionné au chloral sec, donne un dérivé qui renferme :

e. $C^6HBr^2Cl^3$.
a. $C^2Cl^3.CHBr^2$.

C'est un liquide incolore, très réfringent, à odeur camphrée, insoluble dans l'eau, bouillant à 200° en éprouvant un commencement de décomposition. Il a pour densité à

1. *Soc. chimique*, 1884, XLI, p. 382.
2. *Soc. chim.*, 1886, XLV, p. 226.

0° D = 2,317; il ne se concrète pas par immersion dans un mélange réfrigérant, et se décompose sous l'action des rayons solaires [1].

En dissolvant 8 grammes d'*iodure de phosphonium* dans une solution de 16 grammes de chloral hydraté dans 14 grammes d'éther, M. de Girard [2] a obtenu, après évaporation de la liqueur, des cristaux fusibles à 117°-119°. Ces cristaux, en fondant, perdent de l'eau et se transforment en *chloralphosphine*,

$$e. \quad [P\,(C^4H^3Cl^3O^2)^2]^2,$$
$$a. \quad [P\,(CCl^3\text{-}CH^2OH)^2]^2,$$

corps fusible à 142°, insoluble dans l'eau et soluble dans les liquides organiques.

L'*hydrate de dichloralphosphine* réagit sur l'anhydride propionique et sur le chlorure d'acétyle, avec lequel il donne des cristaux ayant pour formule :

$$e. \quad [P\,(C^8H^5Cl^3O^6)]^2 + H^2O^2.$$
$$a. \quad [PH\,(CCl^3\text{-}CH.OCO^2\text{-}CH^3)]^2 + H^2O.$$

Action des oxydants. — M. Cotton [3] a étudié l'action de quelques oxydants minéraux sur le chloral. Les résultats de son étude peuvent être résumés ainsi :

1° L'*oxyde jaune de mercure* décompose le chloral en solution aqueuse, en provoquant un dégagement gazeux et la formation d'oxychlorure de mercure. La réaction commence

1. *Gazetta chimica italiana*, t. I, p. 593.
2. *C. R.*, 1886, t. CII, p. 113.
3. *Soc. chim.*, 1885, t. XLIII, p. 420.

à 85° et devient tumultueuse à 90°-95°. L'oxyde de carbone entre pour 1/5 dans le mélange gazeux et l'acide carbonique pour 4/5.

2° L'*oxyde rouge* a une action moins énergique; la réaction commence à 100° et se soutient, si on maintient l'ébullition; elle peut cependant se continuer à une température quelque peu inférieure au point initial. Les produits gazeux sont les mêmes que dans la réaction précédente.

3° Le *permanganate de potasse* en présence de l'eau donne du chlore, de l'acide carbonique, de l'oxygène et du chloroforme. L'attaque commence à froid et est activée par une élévation de température. Si la solution est concentrée et la quantité de permanganate de potasse suffisante, l'attaque commence d'elle-même par une élévation spontanée de la température.

Dans cette réaction on peut considérer 2 phases :

1re : Le permanganate de potasse est ramené à l'état de manganate, le bioxyde de manganèse se dépose, il se dégage du chlore, de l'oxygène et de l'acide carbonique, et la molécule de chloral est détruite.

2e : L'action du manganate se porte uniquement sur la partie de la molécule représentant l'acide formique, et le chloroforme est mis en liberté. Il y a donc seulement production de chloroforme, d'oxygène, d'acide carbonique et de bioxyde de manganèse. Il est clair, ainsi que le fait observer M. Tanret[1], que le formiate doit être décomposé par un excès de permanganate de potasse.

4° L'*acide chromique* tombé en déliquium attaque violem-

1. *Soc. chim.*, 1885, t. XLIV, p. 101.

ment les cristaux de chloral hydraté; il se dégage de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone. Lorsque les corps sont en solution aqueuse, l'action ne se produit qu'à chaud.

5° Lorsqu'on chauffe ensemble des poids égaux d'*acétate mercurique* et de chloral en solution aqueuse, il se dégage de l'acide carbonique et il se sépare de l'acétate mercureux en paillettes nacrées. La réaction exige une température de 95°-100°; elle est activée par un excès d'acide acétique [1].

Au point de vue chimique, la molécule forménique paraît seule atteinte; car, dans les produits de la réaction, on ne trouve ni calomel, ni chloroforme.

6° Le *nitrate mercurique* [2], tel qu'on le prépare pour l'usage de la pharmacie, attaque violemment l'hydrate de chloral à chaud; il se dégage des vapeurs nitreuses, et le sel de mercure, ramené au minimum, se précipite à l'état de calomel, après avoir emprunté à la molécule détruite du chloral le chlore nécessaire à sa formation.

En étendant d'eau le sel mercurique, on évite la production des vapeurs nitreuses, mais la réduction du nitrate n'a lieu qu'après la destruction de l'acide en excès; aussi l'apparition du calomel est-elle lente. Le gaz dégagé est de l'acide carbonique comme dans le cas de l'attaque par l'acétate.

L'action oxydante la plus intéressante est celle de l'*acide azotique* concentré, qui transforme le chloral en *acide trichloracétique* (Kolbe) [3].

1. Cotton, *Soc. chim.*, 1888, t. XLIX, p. 3.
2. Id., procès-verbal de la séance de la Soc. chim. du 28 janvier 1888.
3. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LIV, p. 182.

$$e.\ C^4HCl^3O^2 + AzHO^6 = C^4HCl^3O^4 + AzHO^4$$
$$a.\ CCl^3.CHO + AzO^2.OH = CCl^3\text{-}COOH + AzO^2H.$$

Dans cette réaction, l'acide trichloracétique est accompagné d'acide formique et de quelques autres produits, dans lesquels l'hydrogène est remplacé par l'acide azotique (Kékulé); le plus important de ces produits est la *chloropicrine* :

$$e.\ C^4HCl^3O^2 + AzHO^6 = C^2H^2O^4 + C^2(AzO^4)Cl^3,$$
$$a.\ CCl^3.CHO + AzO^2OH = H.COOH + CCl^3AzO^2.$$

L'*acide nitreux* se dissout dans le chloral : si on en chauffe à 100° une solution saturée, l'acide est complètement réduit; le produit de la réaction se solidifie, et, lorsqu'on ouvre le tube, il se dégage une grande quantité de gaz d'une odeur très irritante (Wallach) [1].

Action de l'eau. — Hydrate de chloral. — En s'unissant à l'eau, le chloral se transforme en un corps cristallisé, l'*hydrate de chloral*, dont Dumas a fixé la formule :

$$e.\ C^4HCl^3O^2,H^2O^2$$
$$a.\ CCl^3.CHO.H^2O$$

Constitution de l'hydrate de chloral. — L'hydrate de chloral renferme-t-il deux oxhydriles, liés à un seul atome de carbone, ou ne représente-t-il qu'une combinaison de chloral avec une molécule d'eau toute formée, comme eau de cristallisation? Meyer [2] a cherché à résoudre cette question, en faisant agir le chlorure d'acétyle sur l'hydrate de chloral.

Dans le premier cas, dit-il, on devrait obtenir le composé :

1. *Deuts. chem. Gesells.*, V, p. 251.
2. *Deuts. chem. Gesells.*, III, 445, 1870.

$$a.\ CCl^3\text{-}CH \left\{ \begin{matrix} OC^2H^3O \\ OC^2H^3O \end{matrix} \right.$$

Dans le second cas, au contraire, le chlorure d'acétyle doit être décomposé par l'eau de l'hydrate de chloral. C'est en effet ce qui a lieu : la réaction commence à froid; il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique, et l'hydrate de chloral se dissout. Au terme de la réaction, si on verse le produit dans de l'eau, une huile se sépare, qui, lavée et distillée, donne un liquide limpide et incolore, de densité 1,4761 à 17°, d'une odeur camphrée, bouillant à 185° (corrigé), et que la potasse concentrée transforme en chloroforme. Ce composé renferme *e.* $C^8H^4Cl^4O^4$, c'est-à-dire les éléments du chloral et du chlorure d'acétyle : il se forme en vertu de l'équation :

$$e.\ C^4HCl^3O^2,H^2O^2 + 2C^4H^3ClO^2 = HCl + C^4H^4O^4 + C^4HCl^3O^2,C^4H^3ClO^2$$

$$a.\ CCl^3.CHO.H^2O + 2C^2H^3OCl = HCl + CH^3.\ COOH + CCl^3.CHO.\ C^2H^3OCl.$$

Cette réaction, qui est analogue à celle du chlorure d'acétyle sur l'aldéhyde, semblerait prouver que l'hydrate de chloral ne renferme pas deux oxhydriles, mais, de son côté, M. Henry [1], en considérant les propriétés et la constitution de l'alcoolate de chloral, conclut que l'hydrate de chloral est bien le glycol éthylidénique trichloré, et que sa constitution peut être représentée par la formule :

$$a.\ CCl^3\text{-}CH{<}^{OH}_{OH}$$

1. *Deuts. chem. Gesells.*, t. IV, p. 101.

Préparation de l'hydrate de chloral. — La composition de l'hydrate de chloral est telle que 100 grammes de chloral anhydre exigent seulement 12 gr. 25 d'eau distillée pour sa transformation en hydrate.

La combinaison s'effectue avec dégagement de chaleur (11 cal., 8) et l'hydrate se solidifie par refroidissement en une masse de cristaux enchevêtrés qui présente un aspect saccharoïde.

Purification. — La pureté de l'hydrate de chloral ayant pour les besoins de la thérapeutique une grande importance, et l'expérience ayant démontré qu'il est difficile de séparer, par des distillations fractionnées, le chloral anhydre de l'acide chlorhydrique qui le souille, M. Personne [1] a proposé de modifier de la façon suivante le procédé originel de Dumas : le chloral anhydre impur est recueilli et combiné à l'eau en proportion convenable (12,50 H^2O^2 — 100 $C^4HCl^3O^2$) pour constituer l'hydrate cristallisé, et celui-ci est soumis à une digestion de quelques heures avec de la craie. Après un temps suffisant, l'hydrate, privé de tout acide libre, est distillé dans une cornue plongée dans un bain d'huile à 115°-120°. L'hydrate ainsi recueilli est complètement privé d'acide chlorhydrique.

Il importe de ne pas opérer la distillation à feu nu et de ne pas dépasser la limite de température qui vient d'être indiquée. Si la cornue est chauffée directement, il est impossible d'éviter une surchauffe de son fond et, par suite, une décomposition partielle de la matière (Soubeiran).

On obtient de l'hydrate de chloral plus pur en soumettant

1. *C. R.*, LXIX, p. 1363.

le produit précédent à une nouvelle cristallisation. On dissout donc l'hydrate de chloral dans un de ses dissolvants; l'eau, l'alcool et l'éther ne se prêtent pas très bien à cette opération, parce que l'hydrate de chloral y est trop soluble; le chloroforme, la benzine, l'essence de térébenthine, le sulfure de carbone sont préférables. Le pouvoir dissolvant de l'éther de pétrole est beaucoup plus grand à chaud qu'à froid, et les cristaux qu'on obtient par refroidissement se déposent beaucoup trop vite pour être volumineux.

Le dissolvant que préfère M. Fluckiger[1] est le sulfure de carbone. A 15°-18°, 45 parties de sulfure de carbone dissolvent 1 partie de chloral hydraté, tandis qu'au voisinage de son point d'ébullition, 4 ou 5 parties suffisent. Par refroidissement lent, la liqueur abandonne des prismes très volumineux qui commencent à fondre à 49°. L'hydrate de chloral mal cristallisé fond à une température inférieure.

Ce procédé donne de bons résultats, à la condition que le sulfure de carbone soit parfaitement pur; car, lorsqu'on emploie du sulfure de carbone impur, de la benzine, de l'essence de térébenthine, il est à peu près impossible de débarrasser les cristaux de l'odeur du dissolvant.

Il est donc préférable d'employer le *chloroforme bouillant*; par refroidissement, le chloral cristallise en beaux prismes. Pour avoir ces cristaux isolés, volumineux, translucides et très secs, il faut faire usage d'une essoreuse hermétiquement fermée, et achever la dessiccation dans une étuve ou dans un espace clos desséché par du chlorure de calcium fondu.

Propriétés de l'hydrate de chloral. — L'hydrate de chloral

1. *Neues Jahrbuch für Pharmacie*, XXXIII, p. 200.

cristallise dans le type clinorhombique et ses cristaux présentent les combinaisons de la base p avec le prisme fondamental m; les angles mesurés sont :

$$m : m = 113^\circ 10'$$
$$p : m = 101^\circ 26'$$

Le clivage est parallèle à p; le plan de symétrie est aussi le plan optique (Groth) [1].

Ces tables rhomboïdales sont incolores, très hygrométriques, fusibles à 49° et entrant en ébullition à 97°.

Solubilité :

1 partie	d'eau à 15°	dissout	3 p. 840	d'hydr. de chloral	(Regnault).
—	alcool (à 60°)	—	0.650	—	
—	— (à 96°)	—	2,900	—	
—	chloroforme à 12°	—	0,201	—	
—	éther à 65° à 12°	—	2,355	—	
—	sulfure de carb. à 15°	—	0,022	—	
—	— à Te	—	0,25	—	
—	huile d'amande douce	—	0,67	—	(Catillon).

L'essence de térébenthine, l'éther de pétrole, la benzine, la pétréoline en dissolvent de grandes quantités, surtout à chaud.

L'hydrate de chloral a une odeur vive et piquante et une saveur caustique; il est volatil à la température ordinaire et ne fume pas à l'air.

Action de la chaleur. — D'après M. Troost [2], l'hydrate de

1. *Deuts. chem. Gesells.*, V, p. 676.
2. *C. R.*, LXXXIV, p. 1021, et *Annales de Phys. et Chim.*, 5e série, XXII, p. 152.

chloral ne se dissocie pas aux températures de 78° et de 100°, mais ses expériences ont été infirmées par M. Wurtz [1], qui s'est placé dans des conditions telles que toutes les causes d'erreur semblent avoir été éliminées. Néanmoins, les conclusions de M. Wurtz ont été contredites, et MM. Moitessier et Engel ont repris cette étude en se servant, pour appareil, d'un tube de Mariotte dont la chambre barométrique recevait un poids connu de chloral. En chauffant le tube, jusqu'au point d'ébullition du chloral, ils obtinrent les résultats suivants :

Température	96°,5	Tension de la vapeur	789,5
—	97°,3	—	814,5
—	97°,5	—	817,9
—	97°,8	—	769,5

« On ne saurait, disent-ils, expliquer, autrement que par une *dissociation*, ce fait que la tension de la vapeur de l'hydrate de chloral en ébullition est supérieure à la pression atmosphérique [2]. »

Ces résultats ayant été critiqués, les mêmes chimistes se sont livrés à de nouvelles expériences. Dans une cornue munie d'un ballon refroidi, ils ont distillé un mélange de chloroforme et de chloral parfaitement secs. Il passe un mélange trouble de chloroforme, de chloral anhydre et d'eau. Par le repos, le chloroforme, tenant en solution le chloral, gagne le fond du ballon; le chloral, par son contact avec l'eau, s'hydrate de nouveau, et sa solution aqueuse, devenant de plus en plus dense, gagne à son tour le fond du vase.

1. *C. R.*, LXXXVIII, — XC.
2. *C. R.*, LXXXVI, p. 971.

En opérant de façon à recueillir séparément l'eau et la liqueur chloroformique, MM. Moitessier et Engel[1] ont obtenu 2 centimètres cubes d'eau pour 20 grammes de chloral hydraté.

Réactions. — Agité avec de l'eau, l'hydrate de chloral donne une solution limpide, neutre au tournesol, sans action sur le sous-nitrate de plomb et l'azotate d'argent. Les alcalis le dédoublent en chloroforme et acide formique; c'est grâce à l'alcalinité du sang que le chloral agit comme le chloroforme sur l'économie.

L'acide sulfurique le scinde en chloral et *chloralide* (Stædeler), en produisant un abaissement notable de température[2].

L'acide azotique[3] le transforme en *acide trichloracétique* (Clermont). Additionné à chaud d'acide azotique, puis de bichromate de potasse[4], il donne peu à peu une coloration bleue que l'ammoniaque fait virer au rouge, la potasse au bleu foncé, et la soude au vert (Faithorne).

Fondu sur un porte-objet et examiné au microscope, il se présente après refroidissement en tables rhombiques et surtout en aiguilles groupées en faisceaux.

Agité avec l'essence de menthe le chloral donne une coloration rose, d'abord, puis rouge cerise.

Cette coloration résiste à l'ébullition, est avivée par l'acide sulfurique, et passe au violet foncé par addition de chloroforme (Carl Yehn).

1. *C. R.*, LXXXVIII, p. 285.
2. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CVI, p. 255.
3. *C. R.*, t. LXXIII, p. 1112.
4. *Neues Jahrbuch für Pharm.*, XXXVII.

Si on fait réagir à froid le sulfure de sodium sur le chloral en solution aqueuse ou alcoolique, le liquide s'échauffe et prend une belle couleur rouge (Beaudrimont).

Le chloral peut contenir, par suite d'une *purification imparfaite*, de l'acide chlorhydrique, du chlore, et des composés oléagineux chlorés.

L'*acide chlorhydrique* se reconnaît aux fumées blanches formées avec les vapeurs ammoniacales, à la réaction des sels d'argent et du tournesol.

Le *chlore* précipite aussi l'azotate d'argent, décolore le papier de tournesol, et teint en bleu le papier ioduré ami donné.

Les *composés chlorés oléagineux* brunissent par l'acide sulfurique concentré ou avec les solutions saturées d'alcalis.

L'*alcoolate de chloral*, qu'on substitue quelquefois à l'hydrate, chauffé sur une lame de platine, s'enflamme et brûle avec une flamme verte; traité à chaud par l'acide azotique, il donne des vapeurs rutilantes (Faithorne); décomposé par la potasse, il ne donne que 61,7 p. 100 de chloroforme, tandis que l'hydrate en fournit 72 p. 100.

Les constantes physiques de l'alcoolate de chloral, comparées à celles de l'hydrate, donnent aussi des indications certaines.

	Alcoolate de chloral.	Hydrate de chloral.
Densité	1.3286	1,901
Temp. de fusion	50°	47°-49°
Temp. d'ébullition	113°,5	97°

Le mode d'essai le plus recommandable est assurément le *titrage*.

M. Mueller [1] opère de la façon suivante : dans un tube divisé en dixièmes de centimètres cubes et refroidi, 25 grammes de chloral sont additionnés, avec précaution, d'une quantité de potasse plus que suffisante théoriquement. Quand on n'a plus à craindre une réaction trop vive, on agite doucement le tube, et on termine en agitant plus vivement. Après quelques heures, le chloroforme se sépare.

Le volume qu'il occupe, multiplié par sa densité, donne sa proportion pondérale.

Le chloral anhydre pur doit donner 81 p. 100, et son hydrate 72,2 p. 100 de chloroforme.

Comme contrôle, et d'une façon plus exacte, on peut doser l'acide formique provenant d'un poids connu de chloral (Meyer et Hafftcr) [2].

Étant donné qu'une molécule (165 gr. 5) de chloral hydraté neutralise une molécule (40 gr.) de soude caustique, on introduit une quantité pesée d'hydrate de chloral dans un excès de soude normale; puis, après réaction, et lorsque, par l'ébullition, on a chassé tout le chloroforme, on détermine cet excès par une solution acide titrée.

Le poids d'hydrate de chloral renfermé dans la prise d'essai est donné par la proportion suivante :

$$X = \frac{(a - b)}{1000} \times 165,5.$$

a = nombre total de centimètres cubes de soude employés.
b = — — en excès.

Si l'hydrate de chloral contenait de l'acide chlorhydrique,

1. *Zeitschrift für Chemie*, 1871, VII, p. 66.
2. *Deutsche chem. Gesells.*, VI, 600.

il faudrait commencer par agiter sa solution aqueuse avec du carbonate de chaux pur.

Recherche du chloral [1]. — Dans 1 centimètre cube d'une solution de chloral au 100° on fait dissoudre 0 gr. 05 de *résorcine*, puis on ajoute V gouttes de lessive de soude et on porte le tout à l'ébullition. Il se manifeste une coloration rouge intense (*Rosolate de soude*), qui disparaît par acidification de la liqueur et reparaît par addition d'un excès d'alcali.

Si on chauffe à l'ébullition une solution de chloral avec un excès de résorcine et une très petite quantité de lessive de soude, il se développe une coloration jaune rougeâtre, et, même avec une liqueur très étendue, on observe une magnifique fluorescence vert jaune (*Fluorescéine*) [2].

Action des acides. — L'acide azotique et l'acide azoteux agissent sur le chloral en lui cédant leur oxygène et non par leur fonction acide.

L'acide sulfurique agit lentement à froid, mais, à chaud, il transforme rapidement le chloral en son polymère le *métachloral* ou chloral insoluble (Liebig) [3]

$$e. \quad (C^4HCl^3O^2)^n$$
$$a. \quad (C^2HCl^3O)^n.$$

Dumas prépare ce polymère en mettant dans un flacon à l'émeri du chloral anhydre et 5 ou 6 fois son poids d'acide sulfurique. Du jour au lendemain, la modification est effec-

1. *Journ. de Phys. et Ch.*, 5e série, XVIII, 1888, p. 501.
2. M. Schwartz (*Pharm. Zeit.*, XXXIII, p. 417), en provoquant cette réaction très sensible sur l'urine, n'a jamais rencontré ni chloral ni chloroforme.
3. *Ann. de Phys. et Ch.*, 1832, t. XLIX, p. 411.

tuée; on lave le produit à l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus acides [1].

Le chloral insoluble est blanc, friable, peu soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'eau froide, le chloroforme, l'éther, l'alcool.

Chauffé à 180°-200°, il repasse à l'état liquide.

Traité par la potasse à chaud, il donne 92 p. 100 de chloroforme.

M. Grabowski [2] a constaté que, dans certaines conditions, l'acide sulfurique fumant s'unit au chloral pour donner une masse blanche, formée de cristaux volumineux qui constituent le *sulfate neutre anhydre de chloral.*

L'eau froide n'altère pas ce corps, mais l'eau chaude ou les alcalis le dédoublent en acide sulfurique, acide formique et chloroforme; l'alcool le dissout en le transformant en alcoolate; il cristallise sans altération dans l'éther; chauffé, il fond et se sépare en deux couches, dont la supérieure, chauffée davantage, se solidifie par refroidissement et paraît être le *chloralide.*

En maintenant quelque temps à l'ébullition un mélange de chloral et de 5 ou 6 volumes d'acide sulfurique fumant, on obtient rapidement une couche huileuse, qui recouvre l'acide sulfurique et se solidifie [3] (Stædeler).

En traitant de la même façon le chloral hydraté par son poids d'acide sulfurique fumant, Kekulé arrive au même résultat [4].

1. M. Cloez a obtenu un autre polymère du chloral, le *parachloralide*, en faisant passer un courant de chlore sec en excès dans de l'alcool méthylique absolu. (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. III, p. 180.)
2. *Deuts. chem. Gesells.*, t. VI, p. 227.
3. *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. CVI, p. 253.
4. *Id.*, CV, 293.

La masse blanche obtenue constitue le *chloralide* qu'on purifie par cristallisations répétées dans un mélange d'alcool et d'éther ou dans l'alcool bouillant.

Pour préparer le chloralide[1] on fait bouillir 3 parties de chloral et 1 partie d'acide sulfurique fumant; un excès d'acide décomposerait totalement le chloral. La réaction peut être représentée par l'équation suivante :

$$e.\quad 3\,(C^{4}HCl^{3}O^{2}) + S^{4}O^{14}H^{2} = C^{10}H^{2}Cl^{6}O^{6} + 2S^{2}O^{0}HCl + HCl + C^{2}O^{2}$$

$$a.\quad 3C^{2}HCl^{3}O + S^{2}O^{7}H^{2} = C^{5}H^{2}Cl^{6}O^{3} + 2SO^{3}HCl + HCl + CO.$$

La chlorhydrine sulfurique a été séparée par distillation à 146°-148°, et le chloralide qui reste comme résidu, a été purifié par cristallisation dans l'alcool.

Le chloralide se présente en cristaux incolores, à éclat vitreux, fusibles à 112°, bouillant à 268° sous une pression de 734 millimètres, solubles dans l'alcool bouillant, dans l'éther, et à chaud dans l'acide azotique fumant. L'eau le carbonise à 200° et le dédouble en acide chlorhydrique, oxyde de carbone et acide carbonique.

D'après Stædeler, la formule du chloralide pourrait s'écrire

$$e.\quad C^{10}H^{2}Cl^{0}O^{0}$$
$$a.\quad C^{5}H^{2}Cl^{6}O^{3}.$$

M. Kékulé admet cette formule, bien que Gmelin ait proposé de lui substituer celle-ci :

$$e.\quad C^{16}H^{4}Cl^{10}O^{10}$$
$$a.\quad C^{8}H^{4}Cl^{10}O^{5}.$$

1. Grabowski, *Deuts. chem. Gesells.*, VIII, 1433.

Gerhardt, de son côté, adopte la formule suivante :

$$e.\quad C^{12}H^{3}Cl^{7}O^{8}$$
$$a.\quad C^{6}H^{3}Cl^{7}O^{4}.$$

La densité de vapeur du chloralide, prise à 300°, a été trouvée égale à 11,30 (la densité théorique est 11,5).

Caractères différentiels du métachloral et du chloralide. — En attaquant le chloralide en solution alcoolique par l'acide chlorhydrique et l'étain, Wallach [1] a obtenu de l'aldéhyde et de l'acide trichloracrylique; en substituant le zinc à l'étain il recueillit de l'aldéhyde, de l'acide monochloracrylique et de l'acide dichloracrylique. Il a de plus observé que, sous l'action de l'alcool absolu, le chloralide se dédouble en alcoolate de chloral et éther trichlorolactique.

Chauffé pendant plusieurs jours à 270°-290° avec le perchlorure de phosphore, le chloralide sec donne de l'acide chlorhydrique, du trichlorure de phosphore et un composé liquide

$$e.\quad C^{10}HCl^{7}O^{6}$$
$$a.\quad C^{5}HCl^{7}O^{3}$$

bouillant à 134°-136° sous la pression de 17 millimètres [2].

Ce composé chloré, comme le montrent les réactions qui suivent, est le *trichlorolactate de tétrachloréthylidène* [3].

$$a.\quad \begin{matrix} CCl^{3}\text{-}CHO \\ \vert \\ COO \end{matrix} > CCl.CCl^{3}.$$

Il est dédoublé par les alcools primaires suivant l'équation

1. *Deuts. chem. Gesells.*, 1875, t. VIII, p. 1578.
2. *Soc. chim.*, XLIX, p. 700.
3. Anschütz et Haslam, *Lieb. Ann. der Chem.*, t. 253, p. 121-131.

$$e.\quad 2C^{10}HCl^{3}O^{6} + RHO^{2} = C^{6}H^{2}Cl^{3}O^{6}R + C^{4}Cl^{3}O^{4}R + HCl$$
$$a.\quad 2C^{5}HCl^{7}O^{3} + ROH = CCl^{3}\text{-}CHOH.CO^{2}R + CCl^{3}.CO^{2}R + HCl.$$

Ainsi, avec l'alcool méthylique il donne le *trichloracétate de méthyle* distillant à 52°-54° sous 11 millimètres de pression, et le *trichlorolactate de méthyle* qui passe à 98°-100° sous 12 millimètres de pression.

Avec l'alcool ordinaire on a de même les éthers *trichloracétique* et *trichlorolactique* : celui-ci bout à 110°-113° sous 12 millimètres.

Le *trichlorolactate propylique normal*

$$e.\quad C^{12}H^{9}Cl^{3}O^{6}$$
$$a.\quad CCl^{3}.CHOH.CO^{2}C^{3}H^{7},$$

obtenu de la même façon, est un liquide épais bouillant à 248°-250° sous 760 millimètres, et à 115°-117° sous 12 millimètres; sa densité à 20° est 1,51628.

Le *trichlorolactate isobutylique* distille à 236°-238° sous 760 millimètres, à 111°-112° sous 12 millimètres; sa densité à 20° est 1,53216.

Les éthers trichloracétiques de ces deux alcools n'ont pas été isolés à l'état pur.

L'eau agit comme les alcools et donne les acides trichlorolactique, trichloracétique et chlorhydrique.

L'aniline réagit dans le même sens, quoique moins nettement, sur la solution éthérée du trichlorolactate de tétrachloréthylidène, pour donner la *trichloracétanilide* fusible à 94°-95° et la *trichlorolactanilide*

$$e.\quad C^{18}H^{8}Cl^{3}AzO^{4}$$
$$a.\quad CCl^{3}.CH.OH.CO.AzH.C^{6}H^{5},$$

qui cristallise dans le chloroforme en prismes hexagonaux fondant à 164°-165° en se décomposant.

Le chloralide se dédouble entièrement, d'après Stædeler, en chloroforme et acide formique sous l'influence de la potasse : tout le chlore serait donc fixé sur des groupes chloroformiques. D'autre part, d'après Wallach, le chloralide ne renferme pas d'hydroxyles et la formule qui lui conviendrait le mieux serait la suivante :

$$\begin{array}{c} CCl^3\text{-}CH \quad CH\text{-}CCl^3 \\ \dot{O}\text{-}CO\text{-}\dot{O} \end{array}$$

La formation du chloralide est considérée par le même chimiste comme résultant de l'action de l'eau sur le chloral :

$$e. \quad 5C^4HCl^3O^2 + H^2O^2 = 2C^{10}H^2Cl^6O^6 + 3HCl$$
$$a. \quad 5C^2HCl^3O + H^2O = 2C^5H^2Cl^6O^3 + 3HCl$$

Or, lorsqu'on fait bouillir 5 molécules de chloral avec 1 molécule d'eau, il ne se forme pas de chloralide, et, si l'on renferme ce mélange dans des tubes scellés, il peut se conserver indéfiniment sans subir de modification; mais, si on brise la pointe des tubes et si on laisse pénétrer l'humidité, il se forme, au bout de quelques heures, du chloral insoluble.

Le chloral insoluble renferme, d'après Liebig et Dumas,

$$e. \quad C^{12}H^4Cl^8O^8$$
$$a. \quad C^6H^4Cl^8O^4$$

il se forme, dans les conditions qui viennent d'être indiquées, en vertu de l'équation :

$$e. \quad 3C^4HCl^3O^2 + H^2O^2 = C^{12}H^4Cl^8O^8 + HCl$$
$$a. \quad 3C^2HCl^3O + H^2O = C^6H^4Cl^8O^4 + HCl$$

et se transforme en chloralide sous l'influence d'un excès de chloral.

Stædeler regarde le chloral insoluble comme un mélange de chloral et de chloralide; en effet, l'ayant soumis à des lavages répétés à l'alcool et à l'eau bouillante, il lui a trouvé la composition du chloral dont il constitue un polymère. De plus, la densité de vapeur du chloral insoluble, prise dans la vapeur de naphtaline, est représentée par des nombres très voisins de ceux qui correspondent au chloral ordinaire.

La formation du chloral insoluble et du chloralide sont donc des phénomènes distincts.

De ces considérations, il découle que le chloralide représente bien la combinaison du chloral avec la trichlorolactide, c'est-à-dire le *trichlorolactate éthylidénique.*

$$e. \quad C^{10}H^{2}Cl^{6}O^{6}$$

$$a. \quad CCl^{3}\text{-}CH{<}{}^{O}_{CO.O}{>}CHC.Cl^{3}.$$

Cette constitution du chloralide a, d'ailleurs, été confirmée par MM. Wallach et Heymer [1], qui ont effectué la synthèse de ce corps, en faisant agir l'acide trichlorolactique sur le chloral à 150°-160° en tubes scellés.

Le produit est lavé à l'eau qui le débarrasse du chloral et de l'acide non combinés; le résidu cristallise dans l'éther et constitue le chloralide, dont la formation peut s'expliquer par l'équation :

$$e. \quad C^{6}HCl^{3}(H^{2}O^{2})(O^{4}) + C^{4}HCl^{3}O^{2} = C^{4}HCl^{3}O^{2}(C^{6}Cl^{3}O^{4}) + H^{2}O^{2}$$

1. *Deuts. chem. Gesells.*, IX, 545.

$$a. \quad CCl^3\text{-}CH\begin{smallmatrix} COOH \\ OH \end{smallmatrix} + CCl^3.CHO =$$

$$CCl^3\begin{smallmatrix} COO \\ O \end{smallmatrix}CHCCl^3 + H^2O.$$

En substituant l'acide lactique à l'acide trichlorolactique dans la synthèse précédente, on obtient le *chloralide lactique*.

Dès lors, le chloralide devient le type d'une série de corps dont Wallach [1] a reproduit un certain nombre par synthèse et qui ont pour formule générale :

$$e. \quad R - C^6HCl^3O^6 = R - [C^4HCl^3O^2\,(C^2O^4)]$$

$$a. \quad R\begin{smallmatrix} O \\ COO \end{smallmatrix}CH.CCl^3$$

Le *chloralide lactique*, c'est-à-dire le lactate trichloréthylidénique,

$$e. \quad C^4H^4.\,(C^6HCl^3O^6)$$

$$a. \quad CH^3\text{-}CH\begin{smallmatrix} O \\ COO \end{smallmatrix}CHCCl^3$$

peut être isolé par distillation avec la vapeur d'eau ; il passe sous forme d'une huile brune qu'on sèche sur le chlorure de calcium fondu; il est en cristaux fusibles à 45°, bouillant à 222°-224°, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone.

On obtient le *chloralide glycollique*

$$e. \quad C^2H^2.\,(C^6HCl^3O^6)$$

$$a. \quad CH^2\begin{smallmatrix} O \\ COO \end{smallmatrix}CHCCl^3$$

en chauffant à 120°-130°, poids moléculaires égaux d'acide

1. *Liebig's Annal. der Chem.*, CXCIII, p. 1 à 61.

glycollique et de chloral, et reprenant par l'eau la masse jaune obtenue. Une huile insoluble s'est séparée, qui peut être distillée entre 200° et 240°. La portion qui distille, agitée avec l'éther, donne, après évaporation, des cristaux fusibles à 41°-42°, solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Le *chloralide trichloroxyvalérianique*

$$e.\quad C^8H^5Cl^3.(C^6HCl^3O^6)$$
$$a.\quad C^4H^5Cl^3 \left\langle {O \atop COO} \right\rangle CHCCl^3$$

prend naissance à 175° par l'action du chloral sur l'acide trichloroxyvalérianique. Il est cristallisé, soluble dans le chloroforme, fusible à 87°-88° et distille à 295°-299°. Sous l'influence d'un choc, ses cristaux deviennent lumineux.

Le *chloralide formobenzolique* ou *phénylglycollique* [1]

$$e.\quad C^{14}H^6.(C^6HCl^3O^6)$$
$$a.\quad C^6H^5\text{-}CH \left\langle {O \atop COO} \right\rangle CHCCl^3$$

se produit à 120° et constitue un sirop clair qui durcit au contact de l'eau froide et se dissout dans l'éther après lavage à l'eau. Les cristaux formés par l'évaporation du dissolvant sont purifiés par dissolution dans l'alcool, précipitation par l'eau et cristallisation dans le chloroforme. Ces cristaux fondent à 82°-83°, et distillent entre 305°-310° en se décomposant partiellement.

1. Voir, pour la préparation de l'acide formobenzolique, *Soc. chim.*, t. V, p. 252, et t. XXXII, p. 142, note.

Le *chloralide salicylique*

$$e.\quad C^{12}H^4.(C^6HCl^3O^6)$$

$$a.\quad C^6H^4 \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown CO.O \diagup \end{matrix} CH.CCl^3$$

se prépare en chauffant pendant 30 heures à 150° 1 molécule d'acide salicylique avec 4 ou 5 molécules de chloral. On reprend par l'eau et on traite le précipité par l'ammoniaque faible pour dissoudre l'acide salicylique non combiné. Par évaporation d'une solution éthérée on obtient des cristaux fusibles à 124°-125°.

Le *chloralide malique*

$$e.\quad C^8H^4O^4.(C^6HCl^3O^6)$$

$$a.\quad \begin{matrix} CH. \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown COO \diagup \end{matrix} CHCCl^3 \\ | \\ CH^2\text{-}CO\text{-}OH \end{matrix}$$

se produit à 130° par l'action de l'acide malique sur un grand excès de chloral. En traitant le produit par l'eau, on précipite le chloralide malique qu'on dissout dans l'eau bouillante et qu'on laisse cristalliser par refroidissement. Par évaporation de sa solution chloroformique, on obtient de longues aiguilles flexibles, fusibles à 139°-140°.

Une ébullition prolongée le dédouble en chloral et acide malique. Lorsqu'on cherche à obtenir les sels de ce chloralide, il y a décomposition du produit, même quand on agit sur les carbonates de baryum et de calcium, en chloral et malates correspondants. Wallach en a préparé le chlorure et des éthers; le chlorure s'obtient à l'aide du perchlorure de phosphore :

$$e. \quad C^6H^4O^4\,(C^6HCl^3O^6) + PhCl^5 = C^6H^3ClO^2.\,(C^6HCl^3O^6) + PhO^2Cl^3 + HCl$$

$$a. \quad CH^2.COOH\text{-}CH{<}^{\,O}_{COO}{>}CH\text{-}CCl^3 + PhCl^5$$

$$= CH^2.COCl\text{-}CH{<}^{\,O}_{COO}{>}CHCCl^3 + PhOCl^3 + HCl$$

le produit de la réaction est une huile épaisse bouillant à 200°. On le sépare de l'oxychlorure de phôsphore par la distillation.

Ce chlorure traité par les alcools éthylique et méthylique donne les éthers correspondants :

1° *Éther méthylique* fusible à 85°.

$$e. \quad C^2H^2\,(C^6H^4O^4).\,(C^6HCl^3O^6)$$

$$a. \quad \begin{array}{l} CH{<}^{\,O}_{CO.O}{>}CHCCl^3 \\ | \\ CH^2,CO.OCH^3 \end{array}$$

2° L'*éther éthylique* cristallisable dans le chloroforme :

$$e. \quad C^4H^4\,(C^6H^4O^4)\,(C^6HCl^3O^6)$$

$$a. \quad \begin{array}{l} CH{<}^{\,O}_{CO.O}{>}CHCCl^3 \\ | \\ CH^2\text{-}CO.OC^2H^5. \end{array}$$

Le *chloralide tartrique* :

$$e. \quad (C^2H)^2\,(C^6HCl^3O^6)^2.$$

$$a. \left\{ \begin{array}{l} CH{<}^{\,O}_{CO.O}{>}CH.CCl^3 \\ | \\ CH{<}^{\,O}_{CO.O}{>}CH.CCl^3 \end{array} \right.$$

se prépare de la même façon en chauffant à 150° l'aeide tartrique avee un grand excès de chloral : on lave à l'eau et on

dissout dans l'alcool le produit obtenu, puis on précipite par l'eau et on fait cristalliser dans le chloroforme.

Les cristaux se ramollissent avant de fondre et se décomposent quand on les soumet à la distillation.

L'*acide sulfhydrique sec* [1] en agissant sur le chloral aqueux donne plusieurs composés sulfurés, dont l'un a été isolé (Hagemann) : il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme ; il cristallise en lames possédant l'odeur du mercaptan, fusibles vers 77° et bouillant à 123° [2]; sa solution alcoolique est décomposée par les sels de plomb en hydrate de chloral et sulfure de plomb. Son analyse conduit à la formule

$$e.\quad (C^4HCl^3O^2)^2\,(H^2S^2)$$

$$a.\quad \underset{OH}{CCl^3\text{-}CH}\text{-}S\text{-}\underset{OH}{CH\text{-}CCl^3}$$

L'*acide acétique anhydre* chauffé en tube scellé à 150° avec du chloral en proportions équimoléculaires donne l'*hydrate de chloral diacétylé*

$$e.\quad C^4HCl^3O^2 + C^4H^3O^3\,(C^4H^4O^4) = C^4HCl^3O^2\left[C^4H^3O^3\,(C^4H^4O^4)\right]$$

$$a.\quad CCl^3CHO + \begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\!\!>O = CCl^3\text{-}CH\!<\!\begin{matrix}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\end{matrix}$$

Ce corps constitue une huile limpide d'une odeur agréable non miscible à l'eau; il bout à 221°-222° (non corrigé); sa densité à 11° est 1,422; la potasse n'agit qu'à l'ébullition et donne du chloroforme.

Lorsqu'on emploie l'*acide acétique cristallisable*, le mé-

1. *Deuts. chem. Gesells.*, t. V, p. 151.
2. Byasson, *J. de Ph. et Ch.*, 4e série, XVI, p. 94.

lange s'échauffe notablement et donne de beaux cristaux par évaporation lente.

Le *chlorure d'acétyle* [1], chauffé avec du chloral pendant 4 jours à 100°, donne un produit d'addition qui bout à 193° (Meyer).

M. Huebner [2] a préparé la même combinaison en faisant agir le chlorure d'acétyle sur le chloral à 170°; elle bout, d'après lui, à 188°-189° et peut être représentée par la formule

$$e.\quad C^4HCl^3O^2\ (C^4H^3ClO^2)$$

$$a.\quad CCl^3\text{-}CH\langle^{OH}_{CH^2.COCl}$$

M. Meyer [3] l'a obtenue par l'union des deux composants à la température du bain-marie; il la considère comme l'éther d'un alcool tétrachloré :

$$a.\quad CCl^3 - C\left\langle\begin{matrix}H\\ -Cl\\ OC^2H^3O\end{matrix}\right.$$

Alcalis minéraux et sels alcalins. — La potasse et la soude en solution aqueuse dédoublent le chloral et la plupart de ses dérivés en *chloroforme* et *acide formique.*

$$e.\quad C^4HCl^3O^2 + KO.HO = CHKO^4 + C^2HCl^3$$

$$a.\quad CCl^3.CHO + KOH = H.COOK + CHCl^3$$

Le chloral peut être distillé sur la baryte, la chaux, quelques oxydes métalliques, sans subir de décomposition, mais

1. *Soc. chim.*, 1887, t. XLVIII.
2. *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 345.
3. *Deuts. chem. Gesells.*, 1870, t. III, p. 445.

ses vapeurs, en traversant, à la température du rouge, un tube garni des bases alcalino-terreuses, se décomposent en laissant un dépôt de charbon, et en formant des chlorures et de l'acide carbonique.

L'alcoolate de soude donne du chloroforme et de l'éther formique (Kékulé).

En présence du potassium, le chloral se *résinifie*; il y a dégagement d'hydrogène et formation de potasse et de chlorure de potassium.

Le gaz ammoniac sec, en traversant le chloral refroidi, donne un composé blanc volatil, qui sera étudié en même temps que les produits de l'action du chloral sur les alcalis organiques.

Si le passage du gaz ammoniac est accompagné d'une élévation de la température, il y a production de chloroforme et de *formamide*.

e. $C^4HCl^3O^2 + AzH^3 = C^2HCl^3 + C^2O^2AzH^3$

a. $CCl^3.CHO + AzH^3 = CHCl^3 + H\text{-}COAzH^2$

La magnésie et les sels même faiblement alcalins, comme le phosphate de soude et le borax, agissent sur le chloral de la même façon que la potasse.

Le sulfite de potassium donne, avec le chloral en solution aqueuse, du chloroforme et un sel formé par la combinaison du chloral avec le bisulfite.

Le sulfite se décompose donc en bisulfite qui se combine au chloral, et en potasse qui dédouble le chloral non attaqué pour donner du chloroforme et du formiate de potasse.

Si le mélange se fait à 80°, et si on ajoute peu à peu la

solution de chloral, on a une croûte de cristaux indistincts et une eau mère [1].

La croûte cristalline contient

$$e.\quad C^4H^2S^4O^{14}K + S^2O^6KH + H^2O^2$$
$$a.\quad COH.CH\,(SO^3K)^2 + SO^3KH + H^2O$$

On trouve dans l'eau mère un corps auquel l'analyse reconnaît la formule brute

$$e.\quad C^{12}H^{22}Cl^3S^{14}K^7O^{62}$$

et qui peut s'écrire :

$$a.\left[\begin{bmatrix} CCl\,(SO^3H)^2 & \\ \dot{C}HO & + SO^3KH \end{bmatrix} + 2\begin{bmatrix} CHCl\,(SO^3K) & \\ \dot{C}HO & + SO^3KH \end{bmatrix} + 7H^2O\right]$$

Lorsqu'on traite par un excès de sulfhydrate d'ammoniaque [2] une solution aqueuse de chloral additionnée d'ammoniaque, le mélange rougit, puis brunit, s'épaissit et, après 24 heures, se dépose sous forme d'une substance gélatineuse brune. L'acide chlorhydrique ajouté à la solution précipite des flocons jaune brun mélangés de soufre. Le liquide acide filtré laisse déposer un corps orange d'une odeur agréable (Waltz, *Chemical News*, XXX, p. 37).

Carbures. — La combinaison des carbures et du chloral s'effectue sous l'influence déshydratante de l'acide sulfurique en excès. Dans toutes les réactions l'oxygène de l'aldéhyde s'unit à une molécule d'hydrogène du carbure pour former de l'eau; de là résultent de nouveaux corps plus riches en carbone.

1. *Soc. chim.*, 1872, 2e série, p. 311.
2. *Soc. chim.*, 1872, t. XVII, 2e série, p. 407.

Si à 2 molécules de *benzine* [1] et 1 molécule de chloral on ajoute avec précaution de l'acide sulfurique, il y a élévation de température; le mélange verdit; après agitation on laisse la séparation se faire; la couche bleue qui surnage est décantée, puis agitée avec de l'acide sulfurique jusqu'à formation d'une bouillie cristalline. Cette masse, lavée d'abord à l'eau froide, puis à l'eau bouillante, est purifiée par cristallisation dans l'alcool; on a ainsi des lamelles blanches, brillantes, fusibles à 64° et répondant à la formule du *diphényltrichloréthane*

$$e. \quad C^{28}H^{11}Cl^{3}$$

$$a. \quad CCl^{3}CH<\begin{matrix}C^{6}H^{5}\\C^{6}H^{5}\end{matrix}$$

Sous l'influence de la potasse alcoolique bouillante ce corps perd une molécule d'acide chlorhydrique, et se transforme en diphényldichloréthylène, qui cristallise dans l'alcool et fond à 80° (Baeyer).

$$e. \quad C^{28}H^{11}Cl^{3} + KO.HO = C^{12}H^{4}\left[C^{12}H^{4}(C^{4}H^{2}Cl^{2})\right] + KCl + H^{2}O^{2}$$

$$a. \quad CCl^{3}CH<\begin{matrix}C^{6}H^{5}\\C^{6}H^{5}\end{matrix} + KOH = \begin{matrix}CCl^{2}\\ \Vert \\ C<\begin{matrix}C^{6}H^{5}\\C^{6}H^{5}\end{matrix}\end{matrix} + KCl + H^{2}O.$$

Lorsqu'on attaque un mélange de 2 parties de *monobromobenzine* [2] et 1 partie de chloral anhydre par 4 ou 5 fois son volume d'acide sulfurique concentré, on peut retirer de la masse, après digestion au bain-marie, un produit huileux qui ne tarde pas à cristalliser, et qu'on purifie dans l'alcool bouillant; c'est le *dimonobromophényltrichloréthane*

1. M. Zeidler, *Deuts. chem. Gesells.*, VII, p. 1180.
2. *Id.*

$$e. \quad C^4HCl^3O^2 + 2C^{12}H^5Br = C^4H^3Br\left[C^4H^3Br\left(C^4H^3Cl^3\right)\right] + H^2O^2$$

$$a. \quad CCl^3.CHO + 2C^6H^5Br = CCl^3\text{-}CH <^{C^6H^4Br}_{C^6H^4Br} + H^2O.$$

Ce corps est en gros cristaux incolores ou en fines aiguilles soyeuses, selon qu'il a cristallisé dans le sulfure de carbone ou dans l'alcool. Il est fusible à 139°-141°; il se dissout très peu dans l'alcool froid et dans l'acide acétique, mais très aisément dans l'alcool, l'éther et le chloroforme bouillants et dans le sulfure de carbone.

Chauffé pendant 10 heures avec la potasse alcoolique, il perd 1 molécule d'acide chlorhydrique en donnant le *dimonobromophényldichloréthylène* [1]

$$e. \quad C^4Cl^2\left(C^{12}H^4Br\right)^2$$

$$a. \quad CCl^2{=}C\left(C^6H^4Br\right)^2$$

qui cristallise dans le sulfure de carbone en gros cristaux brillants et dans l'alcool en aiguilles fusibles à 119°-120°.

Lorsqu'on chauffe le dimonobromophényltrichloréthane avec de l'acide nitrique fumant, jusqu'à ce que le tout soit dissous, on obtient le *dérivé dinitré* en aiguilles jaunes fusibles à 168°-170°,

$$e. \quad C^{28}Cl^3Br(Az^2O^4)^2H^7$$

$$a. \quad CCl^3\text{-}CH<^{C^6H^3BrAzO^2}_{C^6H^3BrAzO^2}$$

La *benzine monochlorée* donne des produits analogues aux précédents : 1° le *dimonochlorophényltrichloréthane*,

$$e. \quad C^4HCl^3\left(C^{12}H^4Cl\right)^2$$

$$a. \quad CCl^3\text{-}CH<^{C^6H^4Cl}_{C^6H^4Cl}$$

1. Zeidler, *id.*

en aiguilles feutrées et fusibles à 105°, dont le dérivé dinitré cristallise facilement et fond à 143°.

2° Le *dimonochlorophényldichloréthylène*

$$e. \quad C^4Cl^2\,(C^{12}H^4Cl)^2$$

$$a. \quad CCl^2{=}C{<}\begin{matrix}C^6H^4Cl\\ C^6H^4Cl\end{matrix}$$

en beaux cristaux fusibles à 89°.

D'après les expériences de M. Fischer [1], le chloral agit sur le *toluène* de la même façon que sur la benzine.

Il a ainsi obtenu du *dicrésyltrichloréthane* en unissant une molécule de chloral à deux molécules de carbure.

$$e. \quad C^{32}H^{15}Cl^3 \quad \text{ou} \quad C^{14}H^6[C^{14}H^6(C^4H^3Cl^3)]$$

$$a. \quad CCl^3{-}CH{<}\begin{matrix}C^7H^7\\ C^7H^7\end{matrix}.$$

Ce produit forme de beaux cristaux fusibles à 89°, solubles dans 2 parties d'éther et 40 parties d'alcool.

Une température supérieure à son point de fusion le décompose ; la potasse alcoolique lui enlève à chaud 1 molécule d'acide chlorhydrique, et le convertit en *dicrésyldichloréthylène*

$$e. \quad C^{32}H^{14}Cl^2$$

$$a. \quad CCl^2{=}C{<}\begin{matrix}C^7H^7\\ C^7H^7\end{matrix}$$

qui cristallise en aiguilles très brillantes, fusibles à 92° et solubles dans 2 parties d'éther et 35 parties d'alcool. L'amalgame de sodium ou la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique réduisent les deux composés ; mais, même au bout de plu-

1. *Deuts. chem. Gesells.*, t. VII, p. 1191.

sieurs mois, la réaction n'est pas achevée, car les substances contiennent encore du chlore.

Si on traite le dicrésyltrichloréthane à 100° par l'acide nitrique fumant jusqu'à ce que le tout soit dissous, il se forme un *dérivé dinitré*

$$e. \quad C^{32}H^{13}Cl^{3}(AzO^{4})^{2}$$

$$a. \quad CCl^{3}\text{-}CH{<}\begin{matrix}C^{7}H^{6}AzO^{2}\\C^{7}H^{6}AzO^{2}\end{matrix}$$

qui cristallise en prismes courts, légèrement jaunâtres, fusibles à 121°-122°.

Le Brome transforme le dicrésyltrichloréthane en solution sulfocarbonique en un composé *dibromé*

$$e. \quad C^{32}H^{13}Cl^{3}Br^{2}$$

$$a. \quad CCl^{3}\text{-}CH{<}\begin{matrix}C^{7}H^{6}Br\\C^{7}H^{6}Br\end{matrix}$$

cristallisable en belles lames irisées, fusibles à 148°, qui, sous l'influence de la potasse alcoolique, perdent 1 molécule d'acide chlorhydrique pour donner le *dimonobromo-crésyldichloréthylène*

$$e. \quad C^{32}H^{12}Cl^{2}Br^{2}$$

$$a. \quad CCl^{2}{=}C{<}\begin{matrix}C^{7}H^{6}Br\\C^{7}H^{6}Br.\end{matrix}$$

En faisant bouillir pendant 5 à 6 jours le dicrésyltrichloréthane avec un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, on obtient l'*acide crésyltrichloréthane-phénylcarboxylique*

$$e. \quad C^{32}H^{13}Cl^{3}O^{4}$$

$$a. \quad CCl^{3}\text{-}CH{<}\begin{matrix}C^{6}H^{4}\text{-}CH^{3}\\C^{6}H^{4}\text{-}COOH.\end{matrix}$$

Cet acide est constitué par des petits cristaux tabulaires, solubles dans l'alcool et l'acide acétique, et fusibles à 173°-174°.

Pour isoler l'acide du produit d'oxydation, il faut employer l'ammoniaque et non un alcali plus énergique, car le nouveau corps perd facilement de l'acide chlorhydrique et les 2 acides formés ne peuvent être séparés que très difficilement. Il donne des sels bien cristallisés avec les métaux alcalins; ceux de baryum, de calcium et de magnésium forment des précipités floconneux peu solubles; l'amalgame de sodium lui enlève peu à peu son chlore.

Avec la *naphtaline*, M. Grabowski [1] a préparé le dérivé correspondant.

Action des alcools. — Les alcools jouent vis-à-vis du chloral le même rôle que l'eau; la combinaison se fait avec dégagement de chaleur et le produit se concrète par refroidissement.

Le *méthylate de chloral* [2], qu'on obtient ainsi que les autres alcoolates, par addition de l'alcool au chloral, bout à 98°; il a pour formule

$$e. \quad C^4HCl^3O^2,C^2H^4O^2$$

$$a. \quad CCl^3\text{-}CH{<}^{OH}_{OCH^3}.$$

L'*éthylate de chloral*, qui, de tous ses homologues, est le plus important, avait été pris par M. Roussin [3] pour de l'hydrate très pur; M. Personne [4] reprit cette étude, et montra

1. *Soc. chim.*, XXIII, p. 365.
2. Martins et Mendelssohn, *Deuts. chem. Gesells.*, 1870, t. III, p. 443.
3. *Journal de Pharm. et de Chim.*, t. XI, 4e série, p. 111.
4. *C. R.*, 27 décembre 1869.

que le produit de M. Roussin contient, à poids égal, moins de chlore que l'hydrate de chloral. Ayant traité ce produit par la soude, et chassé, à l'aide de la chaleur, le chloroforme produit, il recueillit, par des distillations fractionnées, un liquide duquel il isola, en suivant le procédé de M. Berthelot (carbonate de potasse), une certaine quantité d'alcool absolu. De plus, il reproduisit synthétiquement un produit identique, en combinant directement le chloral anhydre et l'alcool absolu.

Ces faits ont été vérifiés par M. Jungfleisch, et confirmés dans un rapport présenté à la Société de pharmacie [1].

Pour préparer l'éthylate de chloral, il suffit d'ajouter, peu à peu, 31 gr. 20 d'alcool absolu à 106 grammes de chloral anhydre. Le mélange s'échauffe et par refroidissement se concrète en une masse de cristaux soyeux d'une odeur éthérée et piquante, et ayant pour densité 1,335, pour point de fusion 50° et pour point d'ébullition 113°,50 (Personne). Il est neutre au tournesol et ne précipite pas les sels d'argent; il résiste mieux à l'action de l'air, se dissout dans les mêmes liquides et dissout les mêmes corps que l'hydrate. Avec les alcalis il donne du chloroforme, de l'acide formique et de l'alcool. Chauffé sur une lame métallique, il s'enflamme par suite du dégagement des vapeurs alcooliques.

L'action du perchlorure de phosphore sur l'éthylate de chloral commence à froid et est très vive à chaud; dès qu'elle est terminée, on décompose par l'eau l'oxychlorure de phosphore produit; il se sépare un liquide dense et incolore, qu'on lave au carbonate de soude, puis à l'eau, et qu'on

1. *Journal de Pharm. et Chim.*, t. XI, 4e série, p. 208.

sèche. Ce liquide a un point d'ébullition intermédiaire entre ceux du trichloracétal et du chlorure d'éthylidène trichloré.

L'éthylate de chloral est donc bien une combinaison proprement dite, le *glycol éthyloxyéthylidénique trichloré* [1].

$$e.\quad (C^4HCl^3O^2)\,(C^4H^6O^2)$$

$$a.\quad CCl^3 - CH{<}^{C^2H^5O}_{OH}$$

Le chlorure d'acétyle[2] agit à froid sur l'éthylate de chloral sec; si on achève la réaction en chauffant au bain-marie dans un appareil muni d'un réfrigérant ascendant, il se dégage de l'acide chlorhydrique en abondance. Le résidu refroidi est versé dans l'eau, desséché et rectifié; c'est l'*alcoolate de chloral acétylé*

$$e.\quad C^4HCl^3(C^4H^3O^4)\,(C^4H^5O^2)$$

$$a.\quad CCl^3\text{-}CH{<}^{OC^2H^5}_{OC^2H^3O}$$

huile limpide, incolore, d'une odeur agréable, bouillant à 198° (non corrigé). Sa densité à 11°, rapportée à l'eau à la même température, est 1,327. Ce corps est très stable et n'est pas attaqué d'une façon appréciable par la lessive de potasse concentrée.

L'*amylate de chloral*, isolé par Martins [3], a pour formule :

$$e.\quad C^4HCl^3O^2(C^{10}H^{12}O^2)$$

$$a.\quad CCl^3\text{-}CH{<}^{C^5H^{11}O}_{OH.}$$

1. Henry, *Deuts. chem. Gesells.*, t. IV, p. 101.
2. Meyer et Dulk, *Deuts. chem. Gesells.*, IV, p. 963.
3. *Loc. cit.*

Sa densité à 25° est 1,234; il bout à 143°, cristallise à 24°, et se dissout dans l'alcool, l'éther, etc.

L'eau, par une ébullition prolongée, le décompose en alcool amylique et hydrate de chloral.

L'*allylate de chloral* a été isolé de même. Sa formule est :

$$e. \quad C^4HCl^3O^2(C^6H^6O^2)$$

$$a. \quad CCl^3\text{-}CH\Big\langle{}^{OH}_{C^3H^5O}.$$

En ajoutant[1] peu à peu 32 grammes de chlorure d'acétyle à 75 grammes de ce corps, on obtient, après avoir chauffé une demi-heure au bain-marie pour activer la réaction, lavé à l'eau et desséché sur le chlorure de calcium, une huile plus dense que l'eau, douée d'une odeur acétique et ayant pour formule :

$$e. \quad C^4HCl^3(C^4H^3O^4)(C^6H^5O^2)$$

$$a. \quad CCl^3.CH\Big\langle{}^{OC^2H^3O}_{C^3H^5O}$$

Au contraire avec le chlorure de benzoyle on obtient un liquide bouillant à 225°-227° dont les propriétés sont identiques à celles du benzoate d'allyle.

Le *Cétylate de chloral*[2],

$$e. \quad C^4HCl^3O^2(C^{16}H^{34}O^2)$$

$$a. \quad CCl^3\text{-}CH\Big\langle{}^{OH}_{C^{16}H^{33}O}$$

s'obtient en groupes mamelonnés, mous, formés d'aiguilles microscopiques par dissolution à chaud de l'alcool cétylique dans le chloral.

1. Oliveri, *Gazetta chimica italiana*, t. XIV, p. 13.
2. Jacobsen, *Annalen der Chem. und Pharm.*, 1871, t. CLVI, p. 243.

Le chloral ne se combine pas aux alcools aromatiques, mais il s'unit à quelques alcools polyatomiques ; ainsi, par son mélange avec la glycérine, il forme, après quelques heures, une substance cristallisée [1].

Henry [2] avait décrit comme incristallisable le *Glycolalcoolate de chloral*; cette combinaison peut s'obtenir cristallisée par un mélange en proportions équimoléculaires de chloral et de glycol anhydres. La réaction se fait avec dégagement de chaleur et donne un liquide homogène et visqueux qui se transforme, au bout de quelques jours, en une masse de cristaux durs et transparents ayant pour formule :

$$e. \quad C^4HCl^3O^2(C^4H^6O^4)$$
$$a. \quad CCl^3\text{-}CH{<}^{OH}_{OC^2H^4OH}$$

La chaleur de formation de ces cristaux est 15 cal.,40; ils fondent à 42° et sont solubles dans l'eau (Forcrand) [3].

Action des Phénols. — Les phénols s'unissent au chloral de la même façon que les alcools; lorsqu'on ajoute à 1 molécule de chloral et 2 molécules de phénol ordinaire [4] 1 volume formé de 3 parties d'acide sulfurique et 1 partie d'acide acétique cristallisable, en ayant soin de refroidir dans la glace, avant de laisser le tout s'échauffer, la masse devient rouge foncé, puis fournit les indices d'une vive réaction.

A ce moment, on verse le tout dans l'eau; il se sépare un produit rouge violacé qu'on chauffe au bain-marie avec de l'eau, jusqu'à disparition complète de l'odeur phénolique.

1. *Soc. chim.*, t. XVII, 2e série, 475.
2. *Soc. chim.*, 1874, t. XXII, p. 511.
3. *C. R.*, 1889, t. CVIII, p. 618.
4. Meer, *Deuts. chem. Gesells.*, VII, p. 1200.

On sèche ce produit, on le pulvérise et on le purifie par cristallisation dans un mélange d'alcool et de benzine. Le corps obtenu est le *dioxyphényltrichloréthane*,

$$e. \quad C^{28}H^{11}Cl^{3}O^{4}$$

$$a. \quad CCl^{3}CH<\begin{matrix}OC^{6}H^{5}\\OC^{6}H^{5}\end{matrix}$$

il est formé de petits cristaux blancs fusibles vers 200° avec décomposition partielle, très solubles dans l'alcool, l'éther, et l'acide acétique, la benzine et le toluène bouillants.

Chauffé longtemps avec un grand excès d'anhydride acétique, ce corps se transforme en diacétate, fusible à 138°. Traité en solution alcoolique bouillante par du zinc pulvérulent, il perd tout son chlore pour devenir le *dioxyphényléthylène*, dont les cristaux blancs fondent à 280°.

En traitant le chloral de la même façon par le thymol, M. Jaeger [1] a obtenu une masse blanche résinoïde qui se sépare peu à peu et se solidifie sous l'eau en devenant grenue. Le produit, bouilli avec de l'eau jusqu'à ce que les vapeurs aqueuses n'entraînent plus de vapeurs de thymol, est cristallisé à plusieurs reprises dans l'alcool. Il s'est formé ainsi du *dioxythymyltrichloréthane* en vertu de la réaction suivante :

$$e. \quad C^{4}HCl^{3}O^{2} + 2\,C^{20}H^{12}(H^{2}O^{2}) = C^{4}HCl^{3}(C^{20}H^{13}O^{4})^{2} + H^{2}O^{2}$$

$$a. \quad CCl^{3}\text{-}CHO + 2\,C^{10}H^{13}OH = CCl^{3}\text{-}CH<\begin{matrix}C^{10}H^{13}O\\C^{10}H^{13}O\end{matrix} + H^{2}O$$

Ce corps est très soluble dans l'alcool et l'acétone et insoluble dans l'eau. L'acide azotique le convertit en un *dérivé nitré* cristallisable, difficile à purifier, insoluble à froid

1. *Deuts. chem. Gesells.*, VII, p. 1197.

dans la potasse étendue : à chaud ou concentrée, la potasse le noircit. Chauffé avec l'anhydride acétique ou le chlorure de benzoyle, il donne des combinaisons bien caractérisées contenant 2 groupes acétyles ou benzoyles substitués à 2 atomes d'hydrogène.

Ce corps en solution alcoolique, traité à l'ébullition par le zinc, perd tout son chlore et laisse une masse blanche, pâteuse, insoluble dans l'eau, qui se solidifie au bout de peu de temps et rougit à l'air. Cette réaction donne naissance au *dithyméthylène* et au *dithyméthyléthane*.

Lorsqu'on traite le chloral par la résorcine [1] en présence de l'acide sulfurique étendu, il se forme deux séries de produits : les uns, cristallisés, dérivent d'une combinaison moléculaire

$$c.\ C^4HCl^3(C^{12}H^6O^4)$$
$$a.\ CCl^3\text{-}CH\text{-}C^6H^4.(OH)^2$$

les autres, amorphes, représentent une combinaison d'un polymère du chloral et d'un polymère de la résorcine, représentée dans la formule

$$e.\ \left[n\ (C^4HCl^3O^2)\ n\ (C^{24}H^{10}O^6)\right]$$
$$a.\ \left[n\ (C^2HCl^3O)\ n\ (C^{12}H^{10}O^3)\right].$$

Action des éthers. — Le chloral peut s'unir à quelques éthers ; c'est ainsi que, chauffés avec de l'anhydride acétique, le chloral et l'éther malonique donnent un liquide épais distillant à 160°-164° sous la pression de 23 mm., et qui constitue l'*éther trichloréthylidène malonique* [2].

1. *Mon. scient.*, 1886, p. 1090. Séance de l'Acad. des sc., 2 août 1886.
2. *Soc. chimique*, 1884, t. XL, p. 472.

$$e.\ C^4HCl^3(C^{14}H^{10}O^8)$$

$$a.\ CCl^3\text{-}CH{=}C\begin{cases}COO.C^2H^5\\COO.C^2H^5\end{cases}$$

Le *lactate monoéthylique* donne de même avec le chloral un liquide visqueux, de densité 1,42 et qui se décompose avant de distiller (Henry).

La monochlorhydrine du glycol donne à 100° avec le chloral un produit épais que le perchlorure de phosphore transforme en *éther pentachloré*.

Avec le mercaptan on obtient une combinaison cristallisée, soluble dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone et ayant pour formule :

$$e.\ C^4HCl^3S^2(C^4H^6S^2)$$

$$a.\ CCl^3.CH\begin{cases}SH\\SC^2H^5\end{cases}$$

C'est le *Mercaptide de chloral* [1].

Le *phénylmercaptan* s'unit au chloral, molécule à molécule, avec élévation de température, sans élimination d'eau. La combinaison

$$e.\ C^4HCl^3O^2(C^{12}H^6S^2)$$

$$a.\ CCl^3.CH\begin{cases}OH\\C^6H^5S\end{cases}$$

cristallise en grandes tables transparentes. Ce corps est soluble dans l'alcool, décomposé par les alcalis et fusible à la température de 52°-53°, au-dessus de laquelle il se détruit [2].

Tous ces corps peuvent, jusqu'à un certain point, être

1. Martins et Mendelssohn, *loc. cit.*
2. Bauman, *Deuts. chem. Gesells.*, t. XVIII, p. 883.

envisagés comme des *acétals trichlorés*, différant les uns des autres par une ou plusieurs molécules alcooliques :

$$a.\quad CH\begin{cases} C.CH^3 \\ OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{cases} \quad CH\begin{cases} CCl^3 \\ OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{cases} \quad CH\begin{cases} CCl^3 \\ OH \\ OC^2H^5 \end{cases}$$

Acétal ordinaire. Trichloracétal. Ethylate de chloral.

Action de l'ammoniac et des alcalis organiques. — Lorsqu'on fait passer lentement du gaz ammoniac sec dans le chloral anhydre refroidi, on obtient un composé blanc, qui est l'*aldéhydate d'ammoniaque* [1] ou *chloralammonium*

$$e.\quad C^4HCl^3O^2,AzH^3$$
$$a.\quad CCl^3CH\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown AzH^2 \end{matrix}$$

Ce corps se dédouble sous l'influence de l'acide sulfurique en régénérant le chloral; l'eau le transforme en chloroforme et formiate d'ammoniaque. Si l'action de l'ammoniac est accompagnée d'une élévation de température, il se forme en outre du chloroforme et de la *formiamide*

$$e.\quad C^4HCl^3O^2 + AzH^3 = C^2HCl^3 + C^2O^2AzH^3$$
$$a.\quad CCl^3.CHO + AzH^3 = CHCl^3 + H.COAzH^2$$

Le chloralammonium a une odeur et une saveur qui se rapprochent beaucoup de celles du chloral hydraté, mais le goût qui persiste dans la bouche est moins tenace. C'est une poudre blanche, cristalline, volatile, fusible à 64°.

L'anhydride acétique et le chlorure d'acétyle transforment le chloralammonium en *acétylchloralammonium* qui résiste à l'action de l'eau bouillante.

1. M. Personne, *C. R.*, 1870, t. LXXI, p. 227.

Le chloralammonium et l'aldéhyde benzoïque se combinent en proportions équimoléculaires (Robert Schiff)[1]. Le mélange devient liquide et absorbe de la chaleur; puis, au bout de quelques instants, il s'échauffe et se prend finalement en une masse cristalline. Par cristallisation dans la benzine on obtient des lamelles blanches qui fondent à 130° et qui ont pour formule :

$$e. \quad C^4Cl^3AzH^3(C^{14}H^6O^2)$$

$$a. \quad C^6H^5\text{-}CH{=}Az\text{-}CH{<}^{CCl^3}_{OH.}$$

C'est le *benzylidène-chloralammonium*. Ce corps est décomposé aisément par les acides étendus et difficilement par l'alcool chaud et l'eau bouillante. Si on le met en contact avec des corps qui absorbent facilement l'ammoniac, la décomposition est instantanée.

Chauffé légèrement avec une solution alcoolique étendue d'isosulfocyanate de phényle, il régénère l'aldéhyde benzylique et le chloral, en même temps qu'il donne naissance à la *phénylsulfocarbamide*.

La distillation sèche le détruit en donnant du chloral, de l'aldéhyde benzylique, de l'acide chlorhydrique et des produits résineux mal définis.

L'aldéhyde valérique, le furfurol, l'œnanthol et l'aldéhyde acétique agissent de même, et donnent : les deux premiers, des produits bien cristallisés, et les deux autres, des produits difficilement cristallisables.

En chauffant le chloralammonium à 100°, on obtient,

1. *Deuts. chem. Gesells.*, t. XI, p. 2 et 166.

pour 100 grammes de produit, 3 grammes de chloroforme (MM. Behal et Choay)[1]. Or d'après l'équation

$$e.\ C^4HCl^3O^2,AzH^3 = C^2HCl^3 + C^2O^2AzH^3$$
$$a.\ CCl^3\text{-}CH{<}^{OH}_{AzH^2} = CHCl^3 + H.CO.AzH^2$$

on devrait avoir 72 grammes de chloroforme; il y avait donc lieu de chercher quels sont les produits formés pendant la réaction.

Quand, après que le produit a été chauffé à 100°, il ne distille plus de chloroforme, il reste dans le ballon une masse visqueuse, épaisse, à odeur légèrement alliacée, qui renferme du chlorhydrate d'ammoniaque, de la formiamide, et un certain nombre d'autres corps dont on peut facilement extraire le *chloralimide* et la *didéhydrotrichlorodioxypipérazine*. Cette dernière

$$e.\ C^8Cl^3H^5Az^2O^4,$$
$$a.\ C^4Cl^3H^5Az^2O^2$$

est fusible à 216°-217°; le chlorure de platine la décompose partiellement ; l'anhydride acétique la déshydrate pour donner la monoacétine [2].

Pour préparer le chloralimide [3]

$$e.\ C^4Cl^3AzH^2$$
$$a.\ CCl^3.\ CH{=}AzH$$

on reprend le résidu de la distillation précédente par 4 fois son volume d'alcool concentré bouillant. Par refroidissement, il se dépose des aiguilles qu'on fait bouillir avec

1. *Soc. chim.*, 1889, 3e série, t. II, p. 742.
2. *Id.*, p. 705.
3. *Id.*, p. 742.

5 fois leur poids d'eau bouillante, et qu'on fait recristalliser dans l'alcool à 45°. Le rendement est environ de 5 0/0 du poids du chloralammonium employé.

Le chloralimide, trouvé par Pinner et Fuchs dans les produits de l'action de l'acétate d'ammoniaque sur l'hydrate de chloral, se combine au chlorure de platine en solution alcoolique neutre en donnant du chloroplatinate d'ammoniaque.

Il fond à 168°; chauffé en tube scellé avec de l'eau, il ne subit aucune transformation à 150°, se décompose faiblement à 160°, et complètement à 170°-180°. On trouve, au fond du tube, du chloroforme tenant en solution de la formiamide accompagnée des produits de décomposition de ces deux corps. Les acides minéraux le décomposent en chloroforme et sel ammoniacal [1].

Le brome transforme le chloralimide en 2 isomères dont l'un, l'*isochloralimide*, peut être converti de nouveau en chloralimide sous l'influence de l'iodure de méthyle [2].

D'après MM. Béhal et Choay, la constitution du chloralimide serait comparable à celle du paraldéhyde. La formule serait donc [3]

$$e.\ (C^4Cl^3AzH^2)^3$$
$$a.\ (CCl^3.CH{=}AzH)^3.$$

Lorsqu'on verse de la *triméthylamine* dans du chloral refroidi à l'aide d'un mélange réfrigérant, on entend un sifflement pareil à celui d'un fer rouge dans l'eau; les deux corps se combinent, et leur mélange se prend en une masse cristalline blanche.

1. *Soc. chim.*, 1889, 3e série, t. II, p. 705.
2. *Id.*, t. IV, p. 701 et 785.
3. Procès-verbal de la séance de la Soc. chim., 25 avril 1890.

Le produit se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther qui l'abandonnent par évaporation en gros prismes brillants, fusibles à 46°-48°.

Les vapeurs de chloral et de triméthylamine donnent des fumées blanches comme l'ammoniac et l'acide chlorhydrique.

Action des amines aromatiques. — Le chloral donne avec l'*aniline* une amine

$$e.\ C^4HCl^3(C^{12}H^6Az)^2$$

$$a.\ CCl^3\text{-}CH<^{AzHC^6H^5}_{AzHC^6H^5}$$

qui, d'après Wallach, se dédouble sous l'influence des acides. Ce corps est bien une base ; il se combine à une molécule d'acide chlorhydrique, soit à l'état sec, soit en suspension dans l'eau, soit en solution éthérée. — Ce chlorhydrate est cristallisé, fusible à 196°, volatil sans décomposition ; sa solution alcoolique se décompose peu à peu à froid, rapidement à chaud, et donne avec le chlorure de platine un précipité cristallisé jaune. Sec, ce sel peut encore absorber une molécule d'acide chlorhydrique ; mais cette nouvelle combinaison se détruit à 60° par le dégagement de la seconde molécule d'acide. (Amato [1].)

Lorsqu'on prépare la base résultant de l'action de l'aniline sur le chloral, il est bon d'ajouter un peu d'alcool au produit immédiat de la réaction ; par refroidissement on obtient de beaux cristaux de *trichloréthylidène diphényldiamine*

$$e.\ C^4HCl^3O^2 + 2C^{12}H^4AzH^3 = C^4HCl^3(C^6H^3AzH^3)^2 + H^2O^2$$

$$a.\ CCl^3\text{-}CHO + 2C^6H^5AzH^2 = CCl^3.CH<^{AzHC^6H^5}_{AzHC^6H^5} + H^2O$$

1. *Deuts. chem. Gesells.*, IX, p. 198.

Avec la *toluidine* on obtient un produit cristallisable dans l'éther, fusible à 114°-115°, décomposable à 100°, c'est la *trichloréthylidène ditoluylaniline*,

$$e.\ C^4HCl^3(C^{14}H^5AzH^3)^2$$

$$a.\ CCl^3\text{-}CH{<}\begin{matrix}AzHC^6H^4CH^3\\AzHC^6H^4CH^3\end{matrix}$$

L'addition d'alcool au produit de la réaction le transforme en *trichloréthylidène oxéthyltoluylamine*,

$$e.\ C^4HCl^3(C^4H^5O^2)(C^{14}H^5AzH^3)$$

$$a.\ CCl^3\text{-}CH{<}\begin{matrix}AzHC^6H^4CH^3\\OC^2H^5\end{matrix}$$

Avec l'acétate d'aniline la réaction est différente; lorsqu'on chauffe le mélange au bain-marie, on obtient une huile qui se solidifie au contact de l'eau et dont on extrait, au moyen de l'alcool, de l'acétanilide fusible à 118° et un autre corps fusible à 83°-84°, soluble dans l'alcool et l'éther (Pinner et Fuchs).

Une molécule de méthylaniline [1] dissout à chaud une molécule d'hydrate de chloral en donnant une solution jaune qui passe au rouge, puis au vert avec élévation de température; si, à ce moment, on refroidit la liqueur, on peut en isoler le *méthylamidophényloxytrichloréthane*

$$e.\ C^4HCl^3O^2(C^{14}H^6.AzH^3)$$

$$a.\ CCl^3.CH{<}\begin{matrix}OH\\C^6H^4.AzH.CH^3\end{matrix}$$

Pour effectuer cette séparation, on sursature la liqueur d'ammoniaque, et on la distille dans un courant de vapeur d'eau qui entraîne la méthylaniline en excès; le résidu, addi-

1. Bœssneck, *Deuts. chem. Gesells.*, t. XXI, p. 782.

tionné d'acide chlorhydrique, se prend en cristaux prismatiques ayant pour formule

$$e.\ C^4HCl^3O^2(C^{14}H^5ClAzH^3)$$

$$a.\ CCl^3.CH{<}^{OH}_{C^6H^4Az.CH^3Cl}$$

La base elle-même cristallise dans l'alcool et se décompose en fondant à 112°.

Le *dérivé nitrosé*

$$e.\ C^4HCl^3O^2(C^{14}H^5AzO^2.AzH^3)$$

$$a.\ CCl^3.CH{<}^{OH}_{C^6H^4Az.AzO.CH^3}$$

se présente en aiguilles qui fondent à 116°-118° et sont décomposées à 140°.

L'éthylaniline se comporte de même en donnant la base, son chlorhydrate et son dérivé nitré. Celui-ci se décompose à 138° [1].

La diméthylaniline [2] donne le composé

$$e.\ C^4HCl^3O^2(C^2H^2)^2(C^{12}H^3AzH^3)$$

$$a.\ CCl^3CH{<}^{OH}_{C^6H^4.Az(CH^3)^2}$$

On peut le préparer en dissolvant à chaud 10 grammes d'hydrate de chloral dans 40 grammes de diméthylaniline; on laisse refroidir le mélange et on l'additionne peu à peu de 5 grammes de chlorure de zinc pulvérisé. Après avoir laissé reposer le tout à 50° pendant vingt-quatre heures, on traite par l'eau et l'ammoniaque jusqu'à dissolution de

1. Bœssneck, *Deuts. chem. Gesells.*, t. XXI, p. 782.
2. Id., XX, 3193.

l'oxyde de zinc. On épuise par l'éther, on évapore et on fait passer un courant de vapeur d'eau. Le résidu, traité par l'acide chlorhydrique, donne un sel cristallisé qu'on purifie dans l'eau bouillante. Le rendement atteint 82 0/0 du rendement théorique. La base obtenue est le *diméthylamidophényloxytrichloréthane*

$$e.\ C^4HCl^3O^2.(C^2H^2)^2.(C^6H^4AzH^3)$$

$$a.\ CCl^3.CH\left\langle\begin{matrix}OH\\C^6H^4.Az.(CH^3)^2\end{matrix}\right.$$

La potasse alcoolique et la soude caustique scindent cette base en chloroforme et aldéhyde diméthylamidobenzoïque qui cristallise dans l'eau bouillante, et fond à 73°.

L'acide nitrique agit sur sa solution alcoolique en donnant le *dérivé nitré*, fusible à 168°-169°.

La diéthylaniline agit de même, mais la diméthylorthotoluidine est sans action.

Les *amidoximes* [1] s'unissent au chloral pour donner des produits dont la structure n'a pas été établie, et dont la composition peut être représentée par la formule générale

$$a.\ CCl^3.C(AzH^2)(AzOH) - R.$$

La benzénylanilidoxime, en particulier, donne un produit d'addition incristallisable, fusible à 128°-130°, dédoublé par l'eau ; c'est le *chloralbenzénylanilidoxime* (Muller) [2].

M. Roussopoulos [3] a indiqué la formation d'un produit résultant de l'action de la *quinoléine* sur le chloral. Ce produit a pour formule :

1. *Soc. chim.*, 1886, t. XLVI, p. 724.
2. *Deuts. chem. Gesells.*, t. XXII, p. 2401.
3. *Deuts. chem. Gesells.*, 1881, par *Soc. chim.*, t. XLI, p. 73.

$$e.\ C^4HCl^3O^2(C^{18}H^7Az),H^2O^2$$

$$a.\ CCl^3.CH<\begin{matrix}O\\ |\\ AzC^9H^7\end{matrix},H^2O.$$

Un certain nombre d'alcaloïdes, la morphine, la quinine, la cinchonine, la strychnine, la vératrine, l'aconitine, l'atropine, se dissolvent dans le chloral.

On peut combiner la quinine au chloral en mélangeant les solutions chloroformiques des deux corps[1]; par évaporation on obtient un résidu amorphe qu'on lave à l'éther et qu'on sèche sur l'acide sulfurique. Ce produit insoluble dans l'éther se dissout dans l'alcool bouillant, à l'aide duquel on peut l'obtenir cristallisé. Les cristaux fondent à 149° en se décomposant; ils répondent à la formule

$$e.\ C^4HCl^3O^2(C^{40}H^{24}Az^2O^4)$$

$$a.\ CCl^3.CH<\begin{matrix}OH\\ C^{20}H^{23}Az^2O^2\end{matrix}$$

Action des amides. — Les amides[2] se combinent directement au chloral pour donner des produits d'addition cristallisés.

Le *chloralformamide*[3] ou *chloralamide*

$$e.\ C^4HCl^3O^2(C^2O^2AzH^3)$$

$$a.\ CCl^3.CH<\begin{matrix}OH\\ COAzH^2\end{matrix}$$

se présente sous forme de cristaux incolores, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

1. *Soc. chim.*, 1884, t. XLI, p. 74.
2. Jacobsen, *Annalen der Chem. und Pharm.*, 1871, t. CLVII, p. 243.
3. *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1889, t. XX, p. 313.

La solution aqueuse ou alcoolique de chloralamide n'affecte pas le nitrate d'argent, n'est pas attaquée par les acides dilués, mais est décomposée rapidement par les alcalis caustiques et plus lentement par les carbonates alcalins [1].

Chauffé dans un tube sec, il fond à 115° en donnant des vapeurs de chloral, qui se condensent sur les parois du tube. Si on continue à chauffer, on constate une effervescence et on perçoit l'odeur de l'acide cyanhydrique. Les vapeurs dégagées ne doivent pas être inflammables. Chauffé avec de la potasse caustique, le chloralamide se décompose en donnant du chloroforme et de l'ammoniaque.

Si on ajoute 0 gr. 10 ou 0 gr. 20 de chloralamide à un mélange de 1 gr. 90 d'acide sulfurique concentré et 4 gouttes de phénol à 90 0/0, dès qu'on chauffe ce mélange, il entre en ébullition; en même temps, on voit apparaître une coloration rouge clair, et on perçoit une odeur très accentuée de chloral.

Le chloralamide ne réduit pas la liqueur de Fehling (R. Caswell Harrison, *Pharm. Journ.*, 1889, 7 nov.) [2].

On le retrouve dans les urines à l'état d'acide urochloralique [3].

1 partie se dissout lentement dans 9 parties d'eau froide, dans 1,5 d'alcool à 96°, dans 0,626 d'alcool à 90° et dans 0,179 d'éther à 65°.

Le *chloralacétamide* [4] (Wallach)

1. *Journ. de Ph. et Chimie*, 5e série, XX, p. 313.
2. *Nouv. Rem.*, V, p. 632.
3. *Id.*, p. 537.
4. *Deuts. chem. Gesells.*, t. V, p. 251.

e. $C^4HCl^3O^2(C^4H^5AzO^2)$

a. $CCl^3.CH<^{OCH^3}_{COAzH^2}$

se forme avec élévation de température par l'union directe du chloral et de l'acétamide.

Il est assez soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par refroidissement en gros cristaux rhomboïdaux, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Au-dessus de son point de fusion, 157°, il se décompose en chloral et acétamide; les alcalis le dédoublent en donnant du chloroforme; les acides étendus le décomposent également.

Le *chloralbenzamide* [1]

e. $C^4HCl^3O^2(C^{14}H^7AzO^2)$

a. $CCl^3\text{-}CH<^{OH}_{C^6H^4\text{-}CO.AzH^2}$

obtenu de la même façon, cristallise dans l'alcool en tablettes hexagonales ou rhomboïdales, peu solubles dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en lamelles fusibles à 146° et dédoublées à une température supérieure.

Composés de la série cyanique. — En additionnant le chloral d'acide cyanhydrique en solution aqueuse, MM. Bischoff [2], Pinner et Fuchs [3], et, après eux, M. Hagemann [4] ont obtenu le *cyanhydrate de chloral.*

Pour préparer ce corps on dissout de l'hydrate de chloral dans une solution aqueuse concentrée d'acide cyanhydrique.

1. Jacobsen, *loc. cit.*
2. *Deuts. chem. Gesells.*, t. V, p. 113.
3. *Id.*, t. X, p. 1058.
4. *Id.*, t. V, p. 151.

Après 24 heures de contact, on chasse, par évaporation au bain-marie, l'excès d'acide et d'eau.

On obtient par refroidissement des cristaux nacrés répondant à la formule

$$e.\ C^4HCl^3O^2(C^2AzH)$$

$$a.\ CCl^3.CH{<}{}^{OH}_{CAz.}$$

Ce cyanure est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone et la benzine. Il fond à 58°-59° et se concrète à 57°-58°; il se sublime et commence à bouillir à 120° en se décomposant partiellement; la plus grande portion distille de 140° à 145° (Hagemann).

Traité par l'ammoniaque, le chloral cyanhydrique donne la *dichloracétamide* (Fuchs).

Soumis à l'action de l'anhydride acétique, il se transforme en *cyanure de chloral acétylé* (Pinner et Fuchs)

$$e.\ C^4HCl^3(C^2AzH)(C^4H^2O^4)$$

$$a.\ CCl^3.CH{<}{}^{C^2H^3O^2}_{CAz.}$$

Pour préparer ce corps, on fait bouillir au cohobateur 1 partie de cyanhydrate de chloral et 2 parties d'anhydride acétique. Il se produit un liquide brun qu'on distille. On recueille dans un vase contenant de l'eau la portion qui passe audessus de 160°; à la partie inférieure, il se condense une huile lourde, qui, après agitation avec l'eau, donne de gros cristaux rhomboédriques. Ces cristaux sont presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acétone, la benzine. Ils fondent à 31°, entrent en ébullition à 208° sans se décomposer. Même à la tempéra-

ture ordinaire, il se dégage de ces cristaux des vapeurs qui irritent les yeux.

Les alcalis concentrés l'attaquent lentement à froid, rapidement à chaud, en donnant de l'acide acétique et les produits de dédoublement du cyanhydrate de chloral.

L'acide chlorhydrique concentré, mis en digestion au bain-marie sur le cyanhydrate de chloral, donne du chlorhydrate d'ammoniaque et un liquide sirupeux jaunâtre ne présentant pas les caractères des cyanures. Repris par l'éther, ce sirop donne par évaporation des prismes qui se groupent en croix ou en étoile et constituent l'*acide trichlorolactique*.

$$e.\ C^4HCl^3O^2,C^2AzH + HCl + 2H^2O^2 = C^6H^3Cl^3O^6 + AzH^4Cl$$

$$a.\ CCl^3.CH{<}^{OH}_{CAz} + HCl + 2H^2O = CCl^3.CH{<}^{OH}_{COOH} + AzH^4Cl$$

Cet acide fond entre 105° et 110°; pour en préparer les sels, il faut éviter une élévation de température qui le détruirait[1].

En le faisant bouillir avec l'anhydride acétique, on le transforme en acide *acétyltrichlorolactique*[2] qui se concrète en magnifiques cristaux fusibles à 65° et représentés par la formule

$$a.\ CCl^3CH(OC^2H^3O).COOH.$$

L'acide sulfurique donne à froid l'*acétyltrichlorolactamide*[3]

$$e.\ C^4HCl^3(C^4H^2O^4)(C^2O^2AzH^3)$$
$$a.\ CCl^3\text{-}CH(OC^2H^3O)\text{-}CO\text{-}AzH^2$$

qu'on peut préparer en ajoutant 3 parties d'acide sulfu-

1. Bischoff et Pinner, 1872, *Deuts. chem. Gesells.*, t. V, p. 113 et p. 208.
2. Pinner et Fuchs, *Deuts. chem. Gesells.*, t. X, p. 1058.
3. Hagemann, *Deuts. chem. Gesells.*, t. V, p. 151.

rique à 1 partie de cyanhydrate de chloral dissoute dans une petite quantité d'acide acétique.

Après 24 heures de contact, on verse dans l'eau froide le mélange qui s'est épaissi, et on sépare l'amide par agitation avec de l'éther.

La solution éthérée cristallise en aiguilles qu'on fait recristalliser dans la benzine. Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther de pétrole; ils fondent à 94°-95° et ne peuvent distiller sans décomposition.

L'acide azotique le dissout et l'attaque à chaud en donnant le *cyanure de trichloracétyle* (Hagemann) [1]. Le nitrate d'argent ne l'attaque qu'à chaud, et à la longue pour donner du cyanure d'argent.

La *Trichlorolactamide* [2]

$$e.\ C^4HCl^3O^2(C^2O^2, AzH^3)$$

$$a.\ CCl^3.CH<{}^{OH}_{COAzH^2}$$

s'obtient de la même façon avec le cyanhydrate de chloral lui-même. Elle est en aiguilles incolores, solubles dans l'alcool, l'éther, l'eau bouillante, peu solubles dans la benzine et fusibles à 95°-96° (Pinner et Fuchs).

Lorsqu'on ajoute du cyanure de potassium à une solution alcoolique de chloral, et qu'on porte à l'ébullition, il s'établit une vive réaction. L'addition d'eau au mélange en sépare deux produits, dont l'un cristallise, et l'autre est une huile dense qui bout à 150°-170° (Wallach).

1. *Deuts. chem. Gesells.*, t. V, p. 151.
2. *Deuts. chem. Gesells.*, t. X, p. 1058.

Les vapeurs d'*acide cyanique*[1] sont absorbées par le chloral. Le produit saturé se prend quelquefois en une masse blanche, sans qu'il y ait dégagement de gaz; d'autres fois, au contraire, il se fait un abondant dégagement gazeux et le produit se prend en une masse pâteuse qui devient vitreuse. Cette masse, portée à l'ébullition dans de l'acide chlorhydrique moyennement concentré, donne de l'acide carbonique et des vapeurs de chloral, en même temps qu'il se dépose une poudre blanche, grenue, insoluble dans l'eau et l'acide chlorhydrique, soluble dans l'alcool et l'éther et cristallisable en prismes groupés en sphères.

Ce corps fond à 167°-170° en se décomposant; à 200° il se dédouble en chloral et acide cyanique. La potasse bouillante donne du chloroforme, de l'acide formique, de l'ammoniaque et de l'acide carbonique. L'ammoniaque alcoolique le dissout en le dédoublant en cyanate d'ammoniaque et *chloral ammoniacal*.

Le *cyanate de chloral* représente 2 molécules de chloral réunies par une molécule d'acide cyanique

$$e.\ (C^4HCl^3O^2)^2(C^2AzHO^2)$$

$$a.\ CCl^3\text{-}CH{<}{}^{O}_{O}{>}C{<}{}^{HAz}_{O}{>}CH\text{-}CCl^3$$

Le *cyanocyanate de chloral*[2], qu'on obtient en faisant agir sur le chloral un mélange de cyanure et de cyanate de potassium, se dissout dans l'aniline, avec élévation de température et dégagement d'acide chlorhydrique. Le produit se

1. Bischoff, *id.*, p. 86.
2. Cech, *Deuts. chem. Gesells.*, t. IX, p. 337.

prend par refroidissement en une bouillie de cristaux qu'on lave à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau.

Il est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante qui l'abandonne en cristaux par refroidissement. L'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, l'acide acétique le dissolvent aisément. Sa solution éthéroalcoolique donne par évaporation des tables volumineuses qui rougissent à l'air, se subliment en partie sans altération, et fondent à 117°, en répandant l'odeur du cyanate de phényle. Les alcalis bouillants l'attaquent en donnant des isonitriles; les acides le dissolvent à chaud et le laissent déposer par refroidissement ou par addition d'eau. Il constitue la *chloralanilide*, dont la formation peut être représentée par la formule suivante :

$$e.\ C^8H^3Cl^3Az^2O^4 + C^{12}H^7Az + H^2O^2 = C^{16}H^7AzCl^2O^2 + C^2O^4 + C^2AzH + AzH^4Cl$$

$$a.\ C^2HCl^3\text{-}C^2Az^2H^2O^2 + C^6H^5AzH^2 + H^2O = \begin{matrix}CCl^2\text{-}Az<\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}\\ |\\ COH\end{matrix} + CO^2 + CAzH + AzH^4Cl.$$

Quand on opère à 120° en tube scellé, la pression n'augmente pas à l'intérieur du tube dont le contenu est formé d'une résine rouge et d'une grande quantité de sel ammoniac.

La toluidine donne de la même façon le *Crésylamidodichloraldéhyde*

$$e.\ C^4HCl^2O^2(C^{14}H^8)Az$$

$$a.\ \begin{matrix}CCl^2\text{-}Az<\begin{matrix}\\H.\end{matrix}\\ |\\ CHO\end{matrix}$$

Il se dégage de suite de l'acide cyanhydrique et il se sépare une masse cristalline, soluble dans l'alcool, l'éther et

l'eau bouillante, fusible à 153°, sublimable en longues aiguilles. Ce corps est soluble sans altération dans les acides qui l'abandonnent cristallisé. Les alcalis le dédoublent en donnant l'isonitrile.

Il se produit aussi par l'action du chlorhydrate de toluidine sur le chloral en présence du cyanure de potassium.

L'action de l'*Éthylamine* est identique. Pendant la réaction, il se dégage beaucoup d'acide cyanhydrique et le produit se prend en une masse de cristaux jaunes, sublimables, fusibles à 45°, solubles dans l'alcool et l'éther et décomposés par les acides, les alcalis et l'eau.

Ce corps, qui répond à la formule

$$e.\ C^8H^7Cl^2AzO^2$$

$$a.\ Az \begin{cases} C^2H^5 \\ -H \\ C^2Cl^2HO \end{cases}$$

prend également naissance dans l'action de l'Éthylamine sur le chloral en présence du cyanure de potassium.

Lorsqu'on mélange en proportions équimoléculaires, de l'hydrate de chloral et du *cyanate de potasse* [1] en solutions concentrées, il se dégage de l'acide carbonique et il se dépose des paillettes cristallines, peu solubles dans l'éther, décomposées à 200° sans fondre. Le corps obtenu, qui a pour formule

$$e.\ C^8H^2Cl^2Az^2O^4$$

$$a.\ C^4H^2Cl^2Az^2O^2$$

est attaqué par les alcalis à l'ébullition qui provoquent un

1. Wallach, *Deuts. chem. Gesells.*, t. VIII, p. 1327.

dégagement d'ammoniac. Il se distingue du cyanocyanate, obtenu par Cech et qui a pour formule

$$e.\ C^8H^3Cl^3Az^2O^4$$
$$a.\ C^4H^3Cl^3Az^2O^2$$

Le sulfocyanate d'ammoniaque se dissout dans le chloral hydraté fondu : il se dégage de l'acide sulfocyanique et il reste le composé

$$e.\ C^{10}H^5Az^3Cl^6S^2$$
$$a.\ C^5H^5Az^3Cl^6S$$

qui est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool bouillant. (Nenki et Schœffer.)

L'*urée* [1] donne avec le chloral deux combinaisons (Jacobsen) :

1° Lorsqu'on ajoute du chloral à un excès d'une solution saturée d'urée, on obtient un produit cristallisé qui a pour formule (*monochloralurée*) :

$$e.\ C^4HCl^3O^2(C^2O^2Az^2H^4)$$
$$a.\ C^2HCl^3O.COH^4Az^2$$

On obtient des cristaux plus volumineux, lorsqu'on mélange des solutions d'urée et d'hydrate ou d'alcoolate de chloral assez étendues pour que la cristallisation n'ait lieu que lentement. Ces cristaux sont assez peu solubles à froid dans l'eau et dans l'alcool, plus solubles à chaud. Ils fondent à 150° en se décomposant en chloral qui se volatilise, et en acide cyanurique qui reste comme résidu. La solution

1. *Annal. der Chem. und Pharm.*, 1871, t. CLVI, p. 243.

aqueuse chauffée à 140° donne du chloroforme et du formiate d'ammoniaque.

2° Lorsqu'on a employé pour la préparation de cette combinaison une solution très concentrée d'urée, il se produit en même temps un corps qui répond à la formule (*bichloralurée*)

$$e.\ (C^4HCl^3O^2)^2(C^2O^2Az^2H^4)$$
$$a.\ (C^2HCl^3O)^2.COH^4Az^2$$

On obtient ce composé en plus grande abondance soit en additionnant d'un excès de chloral une solution saturée d'urée, soit en chauffant à 100° du chloral avec de l'urée sèche.

Il est presque insoluble dans l'eau bouillante, un peu soluble à chaud dans une solution d'hydrate de chloral ou de la combinaison précédente. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement et l'abandonnent en cristaux hexagonaux ou en aiguilles aplaties et nacrées, fusibles à 190° en se décomposant comme la combinaison précédente.

L'uréthane s'unit au chloral en présence de l'acide chlorhydrique. Le *chloraluréthane* [1]

$$e.\ C^4HCl^3O^2[C^4H^4(C^2AzH^3O^4)]$$
$$a.\ CCl^3\text{-}CH{<}^{OH}_{HAzCO\text{-}OC^2H^5}$$

se présente sous forme de cristaux solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau, fusibles à 106°, et volatilisables sans décomposition.

L'*éthylchloraluréthane* [2], connu en médecine sous le nom

1. *Nouv. Rem.*, t. V, p. 263.
2. M. Radlauer, *Pharm. Zeit.*, 1889, p. 611.

de *Somnal*, diffère du précédent par *a.* C^2H^4 en plus. Il a pour formule

$$e.\ C^4HCl^3O^2(C^4H^5)[C^4H^4(C^2AzH^3O^4)]$$

$$a.\ CCl^3.CH < \begin{matrix} OC^2H^5 \\ HAzCO\text{-}OC^2H^5 \end{matrix}$$

Pour le préparer, on met en contact, dans l'appareil à distiller dans le vide, quantités égales d'hydrate de chloral, d'uréthane et d'alcool éthylique à 96°. On obtient en très peu de temps, une solution limpide, incolore, d'où il se sépare à froid des cristaux déliés de chloraluréthane éthylé. Ce corps fond à 42°, et distille dans le vide vers 145°. On le purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau (Brevet inscrit le 27 avril 1889 sous le numéro 5305) [1].

Il est sans action sur le nitrate d'argent. Dans le commerce, on ne le trouve qu'en solution alcoolique. Cette solution renferme :

Éthylchloraluréthane.............	3
Alcool à 96°........................	1

Les combinaisons amidées du chloral ne sont pas altérées par les acides étendus, mais elles sont décomposées par les alcalis, qui donnent les produits que donnerait isolément chacun des composants.

Dérivés azoïques. — La phényldiméthylpyrazolone, par son action sur l'hydrate de chloral, donne, suivant les conditions de l'expérience, trois combinaisons différentes :

1° Lorsqu'on dissout 4 gr. 70 de chloral dans 5 grammes d'eau et 5 gr. 30 d'antipyrine dans la même quantité d'eau, on obtient par le mélange des deux solutions un produit

1. *Monit. scient.*, 1889, p. 1378.

huileux qui se précipite au fond du récipient et cristallise du jour au lendemain. C'est le *monochloralantipyrine* [1].

$$e.\ C^{26}H^{13}Az^{2}Cl^{3}O^{4} + H^{2}O^{2}$$

$$a.\ CCl^{3}CH{<}^{OH}_{C^{11}H^{11}Az^{2}O} + H^{2}O$$

Ce composé est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther; il fond à 67°-68°; il réduit à chaud la liqueur de Fehling, donne avec la potasse les produits de décomposition du chloral, et avec le perchlorure de fer la coloration rouge sang caractéristique de l'antipyrine.

Maintenu pendant quelque temps au voisinage de son point de fusion, il se transforme en un produit qui a été isolé et décrit par M. Reuter.

Traité pendant deux heures par un excès d'anhydride acétique dans un appareil à reflux, il se transforme en son dérivé monoacétylé qu'on précipite par l'eau.

Ce dérivé est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, fusible à 154°-155° et dépourvu des réactions de l'antipyrine.

2° Si au lieu d'opérer sur une molécule de chloral pour une molécule d'antipyrine, on en emploie un excès en solution concentrée, le produit huileux qui se dépose est du *bichloralantipyrine* [2].

Ce corps répond à la formule

$$e.\ (C^{4}HCl^{3}O^{2})^{2}(C^{22}H^{12}Az^{2}O^{2}) + H^{2}O^{2}$$

$$a.\ (CCl^{3},CHO)^{2}(C^{11}H^{12}Az^{2}O) + H^{2}O$$

Il ne tarde pas à cristalliser en aiguilles prismatiques qui

1. MM. Béhal et Choay, *Journ. de Pharm. et de Chimie*, 1890, 5e série, t. XXI, p. 539.
2. *Id.*

réduisent à chaud la liqueur de Fehling, donnent la réaction de l'antipyrine avec le perchlorure de fer et fondent à 67°-68° comme le choralantipyrine.

Lorsqu'on le dissout dans l'eau, les premiers cristaux qui se forment par évaporation du dissolvant sont du monochloralantipyrine.

3° La troisième combinaison du chloral et de l'antipyrine prend naissance, lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur le monochloralantipyrine. Dans ce composé fondu on voit se déposer peu à peu des cristaux d'un dérivé provenant d'une déshydratation. Ce dérivé répond à la formule :

$$e.\ (C^4HCl^3O^2),(C^{22}H^{12}Az^2O^2)$$
$$a.\ CCl^3.CHO\text{-}C^{11}H^{12}Az^2O.$$

Décrit par M. Reuter [1], qui l'a confondu avec le monochloralantipyrine, ce corps se distingue de celui-ci par ses propriétés physiques et son action différente sur le perchlorure de fer.

Il est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'alcool froid, l'éther et le chloroforme, un peu plus soluble dans l'eau et l'alcool bouillants; il n'a ni odeur ni saveur.

Avec le perchlorure de fer il ne donne pas la réaction de l'antipyrine; la lessive de soude à froid n'en sépare pas de chloroforme, mais le décompose à chaud. L'acide nitreux froid est sans action, tandis qu'en présence de l'antipyrine cet acide se colore en vert par suite de la formation d'isonitrosoantipyrine.

Action des matières albuminoïdes. — Les substances albuminoïdes donnent avec le chloral des combinaisons impu-

1. *Apoth. Zeit.*, janvier 1890.

trescibles et indestructibles à 100°. M. Personne [1] a obtenu notamment une combinaison de 1 molécule d'albumine avec deux molécules de chloral. Après dessiccation à 100°, cette combinaison renferme 12,56 0/0 de chloral ; elle résiste à l'action de l'eau bouillante, mais elle est décomposée par les alcalis qui mettent en liberté du chloroforme. M. Personne a utilisé cette propriété du chloral pour conserver de la viande. On pourrait, tout au moins, la mettre à profit pour les embaumements et la conservation des pièces anatomiques.

Action des composés organo-métalliques. — Lorsqu'on fait agir le zinc méthyle [2] sur le chloral, on obtient un liquide jaunâtre qui au bout de quelques jours devient rouge foncé, et qui, séché au bain-marie, forme une masse gommeuse, où l'acide chlorhydrique provoque un dégagement gazeux en séparant une huile qui distille.

La portion, qui passe à la distillation entre 150° et 160°, cristallise par dessiccation sur l'acide sulfurique et fournit par cristallisation dans l'éther, un composé représentant un *alcool trichloropropylique*

$$e.\quad C^6H^3Cl^3(H^2O^2)$$
$$a.\quad CCl^3\text{-}CHOH\text{-}CH^3$$

Ce sont de petites aiguilles incolores, possédant une odeur camphrée ; elles sont solubles dans l'alcool et l'éther, fondent à 49°, se subliment à la température ordinaire et distillent entre 150° et 160°.

M. Rigga[3], en traitant deux molécules de chloral par 5 mo-

1. *Soc. chim.*, t. XX, p. 531. Procès-verbal de la séance du 21 nov. 1873.
2. Thurnlackh, *Liebig's Annal. der Chem.*, t. CCX, p. 63-79.
3. *Soc. chim.*, 1882, t. XXXVIII, p. 164.

lécules de zinc méthyle, a obtenu le *diméthylisopropylcarbinol*

$$e.\quad C^{12}H^{12}(H^2O^2).$$
$$a.\quad (CH^3)^2.COH.CH.(CH^3)^2$$

et non l'alcool pinacolique, comme la théorie aurait pu le faire prévoir.

Si, dans un ballon refroidi par l'eau contenant une solution éthérée de zinc éthyle et traversé par un courant d'acide carbonique, on verse peu à peu une solution éthérée de chloral, le liquide se prend en une masse de petites aiguilles qui ont pour formule [1]

$$e.\quad C^4H^2Cl^3O^2\,(ZnC^4H^5).$$
$$a.\quad CCl^3\text{-}CH{<}{\begin{matrix}OH\\ ZnC^2H^5.\end{matrix}}$$

En laissant le produit abandonné à lui-même, pendant quinze jours, et en le jetant par petites portions dans l'eau, on provoque le dégagement d'un gaz combustible et la précipitation d'une huile dense dont la majeure partie distille à 151° sous une pression de 737 millimètres. La partie distillée se concrète, dans un mélange réfrigérant, en grandes lames qui fondent à + 17°,8.

Ce corps possède le poids moléculaire et la composition de l'*alcool trichloré*

$$e.\quad C^4H^3Cl^3O^2$$
$$a.\quad CCl^3\text{-}CH^2.OH.$$

Il a une odeur éthérée agréable; il est peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

L'acide azotique fumant le dissout et le convertit en *acide trichloracétique*.

1. Thurnlackh, *loc. cit.*

DEUXIÈME PARTIE

PHARMACOLOGIE DU CHLORAL

Quel que soit l'intérêt présenté par le chloral au point de vue chimique, l'importance de ce corps s'est grandement accrue le jour où M. Liebreich trouva et mit en évidence ses remarquables propriétés physiologiques.

C'est l'histoire de cette découverte et de ses conséquences qu'il nous reste à faire, et qui sera l'objet de la seconde partie de ce travail.

Le dédoublement du chloral au contact des liquides alcalins, suggéra à M. Liebreich [1] l'idée d'étudier les applications médicales de ce composé. L'ayant administré en quantités croissantes à des grenouilles, il constata la production du sommeil, de l'anesthésie, et provoqua la paralysie au cœur par des doses mortelles.

L'action du chloral est donc analogue à celle du chloroforme étudiée par Cl. Bernard.

La découverte de Liebreich fut suivie de nombreuses observations faites, en Allemagne par Liebreich lui-même, en

1. *C. R.*, LXIX, 486.

Angleterre par Richardson, en France par MM. Demarquay, Labbé, Bouchut, etc.

M. Bouchut [1] le considère comme un puissant sédatif nerveux-moteur et sensitif. A faible dose, il excite la sensibilité, produit un sommeil calme et durable sans aucun des accidents qui suivent l'effet prolongé du chloroforme ou de l'opium. A dose élevée, il diminue graduellement la sensibilité jusqu'à l'anesthésie complète (Dieulafoy et Krishaber).

On l'emploie utilement contre les coliques hépatiques, néphrétiques, utérines, contre les douleurs du cancer, de la goutte, du rhumatisme, de la pleurodynie, les crampes douloureuses, les toux spasmodiques et principalement les quintes de coqueluche (Bouchut), la migraine et les névralgies.

Il a été aussi administré avec succès contre la chorée (Joffroy) [2], dans le delirium tremens (Labbé), l'éclampsie puerpérale (Bourdon), le mal de mer (O' Rorke), le tétanos traumatique (Verneuil) [3].

Cette action anticonvulsive avait été expérimentée par Liebreich [4], qui, à la suite d'un cas de trismus prolongé déterminé par une dose exagérée de chloral, provoqua le tétanos sur des animaux à l'aide de la strychnine et en modéra l'effet en administrant rapidement du chloral.

Inversement, il fut constaté que la strychnine diminuait, sans produire ses propres effets, la durée et l'intensité de l'action d'une forte dose de chloral.

1. *C. R.*, LXIX, 966.
2. *Deuts. Med. Zeit.*
3. Voir : *Nouv. Rem.*, t. V, p. 399. « Cas de tétanos traumatique « guéri par le chloral hydraté. »
4. *C. R.*, t. LXX, p. 403, 1870.

Ces propriétés antidotiques du chloral ont été vérifiées par le docteur Faucon [1], à la suite d'un empoisonnement causé par l'absorption de 6 grains de strychnine.

D'après le doct. G. W. Mann [2], il y aurait aussi antagonisme entre le chloral et l'hyoscine : une femme, ayant absorbé 1/30 de grain d'hydrochlorate d'hyoscine, fut prise de convulsions, de perte de la parole, d'hallucinations ; on lui administra du chloral par petites doses, jusqu'à ce que, au bout de quelques heures, tous les symptômes eussent disparu.

Le chloral a été employé en applications externes, contre les sueurs nocturnes (Nicolaï, *Wrotsch, S. Petersb. méd. Woch.*).

Comme vésicant, il agit de la même façon que les cantharides, en présentant sur elles l'avantage de la rapidité d'effet et de l'absence d'action sur la vessie.

Enfin, on a reconnu au chloral des propriétés antiseptiques, qui trouvent leur explication dans le fait de sa combinaison aux substances albuminoïdes.

M. Personne [3], qui a observé cette combinaison, a proposé de l'appliquer aux embaumements et à la conservation des pièces anatomiques.

Le sommeil chloralique n'éteint que difficilement la sensibilité; aussi, ne permet-il pas de pratiquer des opérations sans douleur; cependant, le docteur Bouchut [4] a pu opérer des enfants en produisant une anesthésie suffisante par d'assez fortes doses de chloral.

1. *Archives générales*, 7e série, t. XI, p. 74-152.
2. *Nouv. Rem.*, III, p. 117.
3. *Soc. chim.*, t. XX, p. 531.
4. *Gaz. des Hôp.*, 1878.

C'est avant tout comme hypnotique précieux qu'il faut le considérer.

Curci avait admis que, pendant le sommeil provoqué par le chloral, il y a diminution de la masse cérébrale déterminée par un afflux moins considérable de sang. MM. Capelli et Brugia (*Lond. Med. Record*) [1] ont fait des expériences, qui montrent que le chloral paralyse les vaisseaux et que cette action est plus rapide et plus marquée sur les artères périphériques que sur celles du cerveau. Ils divisent les effets du chloral en deux séries :

1° Le premier phénomène est une anémie cérébrale, due à une résistance nouvelle des artères de la périphérie. Elle continue jusqu'au moment où commence le sommeil.

2° Puis, vient un moment où les vaisseaux cérébraux sont paralysés, et où le volume du cerveau augmente. Cette augmentation dure un temps variable, et est suivie d'une seconde période d'anémie qui coïncide avec le réveil, et continue après lui.

Malgré les bons effets dus au chloral, il ne faut pas croire ce corps dépourvu de toute nocuité. M. Potain [2] a vu à l'hôpital Necker une syncope provoquée par le chloral.

Plusieurs effets fâcheux ont été constatés en Angleterre. M. Crichton Brown [3] a vu un grand nombre de malades offrir des dispositions à une congestion vers la face et la tête. Plusieurs sujets anémiques et pâles présentèrent après absorption du chloral un teint rouge qui, chez l'un d'eux, envahit les oreilles et couvrit de taches le cou et la poitrine.

1. *Nouv. Rem.*, t. III, p. 325.
2. *Bull. Soc. thérap.*, 1868, p. 179.
3. *The Lancet*, 1871.

Chez les alcooliques ces effets apparaissent facilement, et ceux qui ont conservé la coordination des idées éprouvent de la céphalalgie brûlante avec incertitude dans la marche.

D'après les recherches de MM. Brown-Séquard et Lister, il faudrait attribuer ces effets à une paralysie temporaire des centres nerveux vaso-moteurs de la tête et du cou.

Certains individus étant réfractaires à ce médicament, d'autres d'une sensibilité exagérée, la posologie doit nécessairement varier. Les femmes le supportent généralement mieux que les hommes, et, en Angleterre, on a vu des femmes contracter l'habitude du chloral et survenir, chez elles, les graves accidents du chloralisme, sorte d'ivresse, qui parut un moment devoir remplacer celle du morphinisme.

La diversité des effets du chloral a été attribuée à la présence de l'*éthylate de chloral* dans le produit employé; il est donc nécessaire de s'assurer de sa pureté [1].

Au point de vue physiologique, il ne paraît pas y avoir de différence entre le chloral anhydre et son hydrate. Néanmoins, celui-ci est employé de préférence, comme étant la préparation la plus commode et la plus sûre.

Liebreich admet que le chloral agit sur l'économie en se transformant en chloroforme, mais il ne le démontre pas directement et ne déduit l'existence du chloroforme dans les liquides de l'organisme que de l'ensemble des symptômes qu'il constate à la suite, soit de l'injection sous-cutanée, soit de l'ingestion des solutions aqueuses d'hydrate de chloral [2].

1. Voir page 12.
2. *C. R.*, LXIX, p. 486.

Cette opinion fut appuyée par M. Personne à l'aide d'expériences analytiques aussi élégantes que précises.

Ayant chauffé à 40° du sang et du chloral, M. Personne ne perçut aucune odeur de chloroforme, et, pourtant, cette odeur se dégage nettement d'un mélange d'albumine et de chloral; c'est donc que l'odeur du sang masque celle du chloroforme.

Il soumit alors un mélange de sang et de chloral à la méthode indirecte propre à constater la présence du chloroforme dans les expertises toxicologiques.

Le précipité de chlorure d'argent n'apparaissait pas, quand il chauffait le chloral seul, mais se formait, dès qu'il ajoutait du carbonate de soude.

Comme le chloroforme se décompose lui-même au contact des alcalis en chlorure et formiate, on ne le rencontrera pas dans les urines, et c'est à la présence de l'acide formique qu'on pourra reconnaître son passage dans l'économie.

Il en est ainsi en général, mais, si la dose de chloral ingérée est faible, les produits du dédoublement pourront eux-mêmes être décomposés par les carbonates alcalins du sang en chlorure de sodium et bi-carbonate de soude (Rabuteau).

Les produits ultimes de l'élimination du chloral sont donc le chlorure de sodium et le bi-carbonate de soude; toutefois, le chloral peut aussi se rencontrer dans les urines, mais toujours en très faible quantité, à l'état d'*acide urochloralique*.

Ces résultats ayant été l'objet de quelques doutes, M. Personne a repris l'ensemble de ses expériences et publié en 1874 des faits nouveaux qui les confirment de la façon la plus nette.

M. Arloing est arrivé aux mêmes conclusions par des

observations faites comparativement sur des animaux et sur la sensitive [1].

Ajoutons de suite que les différents dérivés que nous allons étudier se dédoublent de la même façon que le chloral; et que les deux composants, devenus libres, agissent séparément.

HYDRATE DE CHLORAL

Doses et formes. — La faible alcalinité du sang permet d'administrer le chloral à doses massives.

En moyenne, il ne faut pas moins de 2 grammes en 2 prises, à 1/2 heure ou 1 heure d'intervalle, pour provoquer le sommeil. Chez certaines personnes, cependant, 1 gramme, et chez les enfants 0 gr. 50 suffisent pour produire un effet satisfaisant. A doses plus élevées, il amène l'anesthésie.

On peut l'administrer sans danger jusqu'à la dose de 5 à 6 grammes (Landrin, Demarquay, Bricheteau).

En raison de sa saveur très désagréable, les formes pharmaceutiques de ce médicament sont très variées.

Préparations pour l'usage interne.

Potion hypnotique :	Hydrate de chloral.	2 à 4 gr.
	Eau distillée.......	15 —
	Sirop d'orange.....	15 —

(Liebreich.)

1. *Mon. scient.*, 1879, 3e série, t. IX, p. 1182.

Potion calmante antihystérique :

Hydrate de chloral	4 gr.
Bromure de sodium	4 —
Extrait de jusquiame	0,04
Julep gommeux	60 gr.

Le soir de 2 à 4 cuillerées de 1/2 heure en 1/2 heure.

Cette potion réussit très bien aux hystériques, qui se plaignent d'agitation pendant la nuit et d'absence de sommeil[1].

Potion :	Eau sucrée	150 gr.
	Hydrate de chloral	2 à 3 —
	Orange exprimée	n° I

à prendre en une fois. Cette préparation masque très bien la saveur du chloral[2].

(BARDET.)

Sirop :	Hydrate de chloral	50 gr.
	Eau distillée	45 —
	Sirop de sucre préparé à froid	900 —
	Teinture d'essence de menthe	5 —

(CODEX.)

Sirop :	Hydrate de chloral	60 gr.
	Alcool à 65°	50 —
	Eau distillée	500 —
	Sucre blanc	420 —
	Essence de menthe	XX gouttes

(FOLLET.)

Remarque : Le chloral n'agissant, d'une façon certaine, qu'à la dose de 2 grammes pris à la fois, il y aurait avantage à doubler les proportions indiquées dans les deux dernières formules.

1. *Le Formulaire*, 1891, p. 71.
2. *Form. des Nouv. Remèdes.*

Nous avons toujours vu obtenir de bons résultats avec la formule suivante :

Sirop : Sirop de fleurs d'oranger.......... 900 gr.
Sirop de laurier-cerise........... 100 —
Hydrate de chloral.............. 100 —
(ROUSSEL, 1874.)

Mixture : Lait de poule................. 150 gr.
Hydrate de chloral............ 2 à 3 —

à prendre en une fois.

Solution : Hydrate de chloral............ 1 gr.
Glycérine.................... 20 —
Eau.......................... 100 —
(LUIGI AMICI.)

dans l'ulcère de l'estomac.

Remarque : Cette solution ne doit pas être préparée longtemps à l'avance, car il y a incompatibilité entre le chloral et la glycérine.

La muqueuse buccale est désagréablement impressionnée par le contact de l'hydrate de chloral en solution; de plus une sensation de constriction pénible se fait sentir à l'arrière-bouche ; aussi, on a pensé à prescrire ce médicament sous forme de perles ou de dragées (O'Rorke, Mauriac, Duhomme, Liégeois, Limousin), et sous forme de lavement, de suppositoire ou d'injection hypodermique.

Chloral perlé.

Pr. : Hydrate de chloral............... 25 gr.
Gomme arabique................. q. s.

F. s. a. 100 pilules contenant chacune 0,25 d'hydrate de chloral. Dragéifiez ces pilules dont on prendra 2 à 8 avec une gorgée d'eau chaque fois. (LIMOUSIN.)

Formule pour injections hypodermiques.

Solution : Hydrate de chloral.............. 5 gr.
Eau distillée *pour 10 cent. cubes*. q. s.

On injecte de 1 à 4 centimètres cubes.

(Liebreich.)

Remarque : Ce mode d'administration est très douloureux et produit des eschares sous la peau.

Lavement : Décoction de guimauve....... 500 gr.
Hydrate de chloral........... 2 à 5 —

(Griffits.)

Lavement : Lait........................ 500 gr.
Jaune d'œufs................ n° I.
Hydrate de chloral........... 2 à 5 gr.

Cette forme s'emploie avec avantage chez les tétaniques, dans le délire des aliénés et dans l'éclampsie.

Remarque : L'addition des matières albuminoïdes a pour but d'empêcher l'action irritante du chloral sur la muqueuse intestinale et de faciliter son absorption.

Suppositoires : Hydrate de chloral........ 6 gr.
Beurre de cacao........... 11 —
Cire blanche.............. 7 —

div. s. a. en 6 suppositoires. (Constantin Paul.)

Remarque : Cette forme est irritante et peut même causer de la rectite ; aussi préfère-t-on le lavement. Si on tenait à administrer le chloral en suppositoires, il ne faudrait pas adopter la formule précédente, car le mélange qu'elle donne ne commence à fondre qu'à 47°-48°. La préparation suivante donne des suppositoires fusibles à 29°-30° :

Suppositoires :	Hydrate de chloral.........	3 gr.
	Beurre de cacao.....	2 —
	Blanc de baleine...........	3 —

pour 1 suppositoire. (MAYET.)

Administration du chloral aux enfants.

Potion contre l'insomnie [1], suivant l'âge, de un à trois ans.

Hydrate de chloral................	0,05 à 0,15
Sirop de cerises...................	āā 30 gr.
Eau de laitue.....................	

par cuillerée à dessert de 1/2 en 1/2 heure jusqu'à effet hypnotique.

M. J. Simon recommande [2] contre l'insomnie des enfants l'usage du chloral en lavement, associé au camphre ou au musc tenu en suspension à l'aide d'un jaune d'œuf. Cette médication convient surtout si l'enfant est menacé de convulsions.

Potion contre la coqueluche.

Hydrate de chloral.....................	5 gr.
Sp. d'écorce d'or. am....................	15 —
Eau distillée............................	150 —

1 à 3 cuillerées selon l'âge de l'enfant.

(LOREZ.)

Traitement de la chorée.

M. Joffroy (*D. med. Zeit.*) recommande l'emploi systématique du chloral et du drap mouillé. Il donne aux enfants de dix ans 4 grammes de chloral par jour en 3 doses après les

1. *Le Formulaire*, 1891, p. 129.
Bulletin médical, 1890.

repas (1 g., 1 g., 2 g.); 2 gr. à 2 gr. 50 suffisent aux enfants de six à sept ans.

Formules pour l'usage externe.

Solution antiseptique pour pansements.

Hydrate de chloral....................	10 gr.
Eau distillée..........................	1000 —
Alcoolé d'ess. d'eucalyptus............	50 —

(Martineau et Delpech.)

M. Dujardin-Beaumetz ajoute à cette solution de la glycérine pour la rendre moins fluide.

Solution contre le pityriasis capitis.

Hydrate de chloral.....................	30 gr.
Liqueur de Van Swieten..	100 —
Eau....................................	500 —

(Martineau.)

Traitement du furoncle.

Hydrate de chloral....................	10 gr.
Eau	ãã 40 —
Glycérine	

Recouvrir les furoncles de tampons d'ouate antiseptique imbibée de cette solution (Spohn) [1].

Traitement des sueurs nocturnes [1].

Hydrate de chloral...........	8 gr.
Eau ou eau-de-vie...........	150 c. c. (1 verre).

M. Nicolaï (*Wrotsch, Saint-Pet. med. Woch.*) frotte, le soir,

1. *Le Formulaire*, 1891, p. 192.

au coucher, tout le corps du malade avec une éponge imbibée de la solution précédente.

Parfois, il suffit de 2 à 3 frictions pour faire disparaître complètement des sueurs nocturnes rebelles à toute autre médication [1].

Traitement de la gengivite des femmes enceintes.

Hydrate de chloral...............	ãã 5 gr.
Alcoolat de cochléaria............	

M. Pinard [2], après avoir enlevé le tartre dentaire, fait passer tous les jours sur le bord libre des gencives enflammées un tampon d'ouate imbibée de la solution précédente. Il se produit une eschare blanche qui disparaît en 24 heures.

Vésication par le chloral.

On recouvre de chloral pulvérisé un emplâtre adhésif et on l'applique sur la peau. Au bout de quelques minutes, on ressent une légère chaleur dont l'intensité augmente rapidement. La chaleur disparaît bientôt et après 10 ou 15 minutes on enlève l'emplâtre.

La peau a pris l'aspect que lui aurait donné un emplâtre de cantharides après 6 heures d'application.

Il faut avoir soin de huiler la peau avant de poser l'emplâtre [3].

Ayant eu à préparer (1890) un emplâtre vésicant au chloral, j'ai dissous dans l'alcool à 96° (q. s. à 20°) la quantité prescrite de chloral, et j'ai étendu la solution à l'aide d'un

1. *Nouv. Rem.*, t. I, p. 261, et t. V, p. 604.
2. *Bull. méd.*, 1890, p. 479.
3. *Nouv. Rem.*, t. II, p. 143, et t. III, p. 87.

pinceau sur un morceau de sparadrap, recouvert d'un diaphragme en papier ciré semblable aux diaphragmes employés pour la préparation des vésicatoires.

Il serait peut-être préférable d'étendre sur la peau une solution concentrée éthéro-alcoolique d'hydrate de chloral, et de recouvrir d'un tissu imperméable.

CHLORALAMIDE

Syn. : *Chloralformamide.*

Très bon hypnotique (Schultze, Hagen, Lettow, Bilhaut), le Chloralamide est très utile dans la phtisie, la névrosthénie, les affections cardiaques compliquées d'albuminurie. Il calme les douleurs et supprime les étourdissements légers.

Il est supérieur aux autres hypnotiques en ce qu'il n'a pas d'influence sur la circulation du sang (Peiper, Kny, Bilhaut) et aucune action nocive sur le cœur ni sur les reins; il ne modifie pas la température ni la respiration.

D'après Rabow (*Allg. Med. Cent. Zeit.*, 10 août 1889), le chloralamide agit plus lentement que le chloral, mais plus rapidement que le sulfonal.

Son action se fait sentir au bout d'une demi-heure et procure un sommeil de 9 à 11 heures. L'injection hypodermique ne donne pas de résultat plus rapide ou plus énergique que l'absorption stomacale.

On ne rencontre que rarement des phénomènes secondaires fâcheux (céphalalgie peu intense, léger vertige). Quelquefois l'action hypnotique persiste plusieurs jours de suite. Chez

quelques personnes, il agit défavorablement sur la digestion (vomissements) [1].

On n'a remarqué ni accoutumance ni action accumulative. Les hommes sont plus réfractaires que les femmes à son action qui n'a jamais réussi dans le delirium tremens [2].

Observation : Ce corps en solution dans l'eau est décomposé à 60°; à la température ordinaire sa solution se conserve bien.

Quelques gouttes d'acide chlorhydrique suffisent pour augmenter sa solubilité.

Doses et formes.

3 gr. pour les adultes; 0,50 à 1 gr. pour les enfants (d'après Rapon, de 1 à 4 gr.).

C'est administré en lavement qu'il agit le plus sûrement; on le donne en cachets, en solution dans le vin, la bière, en dragées de 0 gr. 25 (Limousin), en injections sous-cutanées à la dose de 0,025 ou 0,03 par injection.

Potion :	Chloralamide..................	3 gr.
	Acide chlorhydrique dilué......	V gouttes
	Eau distillée...................	60 gr.
	Sirop de groseilles.............	10 —

à prendre en une fois.

(Peiper.)

Lavement :	Chloralamide..............	3 gr.
	Acide chlorhydrique.........	II gouttes
	Eau........................	100 gr.

Il ne se produit pas d'irritation sur le rectum, même après plusieurs lavements.

1. *Nouv. Rem.*, t. V, p. 534.
2. *Id.*, t. VII, p. 446.

CHLORALAMMONIUM [1]

Syn. : *Chloralammoniaque.* — *Chloralammoniacal.* — Ce corps est une poudre blanche, cristalline, possédant une odeur et une saveur qui se rapprochent beaucoup de celles du chloral, mais le goût qui reste dans la bouche est moins tenace.

A la dose de 1 à 2 grammes et plus, il possède les propriétés hypnotiques de l'uréthane et analgésiques du chloral. Il présente de plus sur le chloral l'avantage d'agir plus faiblement sur le cœur et les centres respiratoires (Nesbit).

Observation : L'eau froide et la chaleur (100°) le décomposent en chloroforme et formiate d'ammoniaque [2].

CHLORAL ANTIPYRINE [3]

Syn. : *Hypnal.* — Le composé de Reuter n'a pas d'action sur l'organisme. Le produit obtenu par MM. Béhal et Choay est préconisé par M. le docteur Bardet contre l'insomnie due à la douleur et à la toux. On peut le donner facilement aux enfants, car il est sans saveur.

Dose : 1 gramme.

Potion : Hypnal........................ 2 gr.
Julep gommeux................ 60 —

Chaque cuillerée contient 0,50 d'hypnal.

1. *Nouv. Rem.*, t. IV, p. 498.
2. *Soc. chim.*, 1889, 3e série, t. II, p. 742.
3. *Nouv. Rem.*, 1890, p. 159.

Élixir :	Chartreuse....................	4 gr.
	Eau..........................	15 —
	Hypnal.....................	1 —

à prendre en une fois.

Cachets de 1 gr. — *Capsules* de 0,25.

Potion :	Hypnal........................	100 gr.
	Eau..........................	650 —
	Eau de fleurs d'oranger.........	50 —
	Alcool à 95°....................	400 —
	Teint. d'écorce d'or. am........	200 —
	Sirop de sucre.................	600 —
	Teint. de Safran...............	1 —

(Bonnet.)

Chaque cuillerée contient 1 gramme d'hypnal.

CHLORALIMIDE

Aiguilles incolores, inodores, insipides, inaltérables à la lumière et à l'humidité.

Il est plus actif que le chloralammoniaque et que le chloralamide; il présente l'avantage de n'avoir pas la saveur âcre du premier ni la saveur amère du second, ce qui permet de l'administrer sous toutes les formes et surtout aux enfants.

Doses : Il est prescrit aux mêmes doses que le chloral, en paquets, cachets, pastilles, pilules, élixirs et en solution éthérée, alcoolique, chloroformique ou huileuse.

Élixir :	Chloralimide..................	2 gr.
	Chartreuse ou................. } Élixir de Garus.. .... }	15 gr.

à prendre en une fois.

CHLORALURÉTHANE [1]

Syn. : *Ural. — Uralium.*

Le chloraluréthane se présente à l'état de cristaux incolores d'une saveur très amère.

D'après Poppi [2], qui l'a étudié spécialement, le chloraluréthane est un hypnotique plus sûr et plus rapide que les autres hypnotiques employés avant lui. On le prescrit avec succès dans les maladies cardiaques, les maladies mentales, l'hystérie [3]. De plus il calmerait la toux des phtisiques, ferait cesser les phénomènes d'angine de poitrine et d'asthme et déterminerait chez les cardiaques un peu de diurèse [4].

Il produit un sommeil calme, laissant au réveil un peu de somnolence et une faiblesse générale qui se dissipent peu à peu. Il augmente un peu la fréquence du pouls sans modifier sensiblement la température.

MM. Mairet et Combemal [5] n'apprécient pas l'action du chloraluréthane d'une façon aussi favorable. Ils lui attribuent un effet toxique supérieur à son effet hypnotique. Au lieu du sommeil, il produirait, d'après leurs observations, une gêne de la respiration, provoquerait la diarrhée, une sécrétion abondante d'urine, de la salivation et des démangeaisons, et aurait des effets secondaires fâcheux.

Doses : de 2 à 4 grammes.

A cause de son amertume et de son insolubilité dans l'eau,

1. Campani.
2. *Ann. di chim. e di farmacol.*, X, p. 207.
3. *Nouv. Rem.*, V, p. 263.
4. *Journ. de Ph. et de Ch.*, 5ᵉ série, t. XXI, p. 34.
5. *Montpellier Méd.*, 1886, p. 149.

ce produit ne peut être administré qu'en cachets ou dans une potion alcoolisée et fortement aromatisée.

CYANHYDRATE DE CHLORAL

Ce composé est cristallisé en prismes et en tables rhombiques incolores, amères.

Il peut être avantageusement substitué (Merk) à l'eau de laurier-cerise et à l'eau d'amandes amères. Son action thérapeutique est la même que celle de l'acide cyanhydrique, et la stabilité de sa solution aqueuse doit le faire préférer aux préparations d'acide cyanhydrique dont l'effet est incertain.

La solution suivante représente son poids d'eau de laurier-cerise :

Cyanhydrate de chloral...............	0,32
Eau distillée.........................	100

Cette solution titrée se conserve bien. Une solution de 0 gr. 06 dans 10 grammes d'eau distillée correspond à l'eau d'amandes amères de la pharmacopée allemande, qui est au millième. La composition de ce corps est telle que 6,45 parties représentent une partie d'acide cyanhydrique [1].

Doses. Le cyanhydrate de chloral est prescrit à doses cinq fois plus fortes que l'acide cyanhydrique anhydre.

Incompatibles. Alcalis. — Eau bouillante.

MÉTACHLORAL

Syn. : *Chloral insoluble*.

Son insolubilité et son inaltérabilité sous l'influence de la

1. *Nouv. Rem.*, t. IV, p. 378.

chaleur font préférer le métachloral pour les applications externes à l'hydrate de chloral qui est hygrométrique. Dans beaucoup de cas, le métachloral a été substitué à l'iodoforme en applications externes. Les propriétés sont les mêmes et l'absence d'odeur offre un grand avantage (Limousin, Demarquay, Féréol, Dujardin-Beaumetz).

L'action du métachloral étant irritante, il est utile parfois d'atténuer son énergie en l'additionnant de poudre inerte.

On prend :	Métachloral pulv............	1 gr.
	Poudre inerte (Talc, amidon, lycopode, etc.).............	9 —

(Féréol.)

Le métachloral se prête aussi très bien à la confection de suppositoires et de crayons destinés à être introduits dans les plaies (cancéreuses, vénériennes ou de mauvaise nature) ou dans les cavités naturelles pour y déterminer une action modificatrice ou antiseptique.

Crayon :	Métachloral pulv............	Q. V.
	Eau.......................	Q. S.
	Gomme arabique pulv........	Q. S.

F. s. a. une masse plastique qu'on roule en cylindres et qu'on plonge ensuite dans la paraffine fondue.

(Limousin.)

SOMNAL

Syn. : *Éthylchloraluréthane*. — Dans le commerce, on ne trouve ce produit qu'en solution alcoolique, à cause de la difficulté qu'on éprouve à le conserver sec. Cette liqueur est

incolore et faiblement amère; elle renferme 3 parties de somnal pour 4 parties de produit.

De nombreuses recherches il résulte que 2 grammes provoquent un sommeil de 6 à 8 heures, au bout d'une demi-heure. Il paraît n'avoir aucune influence sur la digestion, la respiration, la circulation, la diurèse, la menstruation et la température. Il posséderait donc les propriétés bienfaisantes sans les inconvénients de ses composants [1].

Administré dans les insomnies causées par les maladies mentales, il a donné de bons résultats, mais on a observé que les femmes sont beaucoup plus rebelles à son action que les hommes et que l'accoutumance survient chez elles plus rapidement [2].

Doses. On recommande de le donner au moment du coucher à la dose de 2 à 4 grammes (rarement 6 grammes, dans les maladies mentales).

Potion :	Somnal......................	10 gr.
	Eau.........................	45 —
	Solution de suc de réglisse.....	20 —

(Nouv. Rem.)

CONCLUSION

L'expérience a démontré que l'énergie de deux médicaments peut être accentuée par leur association. Par exemple,

1. *Nouv. Rem.*, V, p. 633.
2. *Le Formulaire*, 1891, p. 121.

l'acide borique, le phénol et le thymol ont, lorsqu'ils sont réunis, une action microbicide beaucoup plus vive que lorsqu'ils agissent séparément. L'explication de ce fait, qui s'observe particulièrement avec les hypnotiques et les analgésiques, est difficile à donner.

Quoi qu'il en soit, en présence du nombre toujours croissant des médicaments nouveaux, si l'on considère qu'on se préoccupe aujourd'hui beaucoup plus qu'autrefois, de présenter les remèdes débarrassés des adjuvants et correctifs dont les vieux formulaires sont encombrés, et sous la forme qui permet de les donner dans leur maximum d'intensité, on est conduit à faire un choix parmi les produits qui jouissent de propriétés thérapeutiques analogues ou identiques, pour ne retenir que les plus actifs et les plus faciles à administrer.

Ces réflexions, exprimées d'ailleurs par M. le docteur Bardet, amènent à comparer les avantages et les inconvénients du chloral et de ses dérivés et à conclure, à la fin de cette étude, qu'il serait préférable de réserver pour l'usage externe le chloral hydraté, dont l'action caustique produit parfois, dans l'économie, des effets redoutables et de lui substituer, pour la médication interne, ceux de ses succédanés, tels que l'hypnal et le chloralimide, qui lui sont supérieurs, parce qu'ils sont dépourvus de sa saveur désagréable et de ses propriétés irritantes, tout en agissant d'une façon plus sûre et plus rapide que lui.

APPENDICE

Le chloral butylique

$e.\ C^8H^3.Cl^3O^2$
$a.\ CCl^3.CH{=}CH.CHO$

Syn. : *Croton chloral.*

Le chloral butylique n'appartient pas à la série des corps qui ont fait l'objet de ce travail; cependant, en raison du rôle qu'il joue en thérapeutique, il m'a paru qu'il ne serait pas hors de propos d'en faire une courte étude à la suite de celle des dérivés du chloral ordinaire.

Le chloral crotonique prend naissance dans l'action du chlore sec sur l'aldéhyde ordinaire [1].

L'action, d'abord très vive, doit être modérée au début; vers la fin de l'opération elle se ralentit, et on doit élever la température jusqu'à 100°. On soumet le liquide obtenu à la distillation fractionnée, et on recueille la partie qui passe entre 163° et 165°.

Le chloral butylique ainsi obtenu est anhydre; lorsqu'on le met au contact de l'eau, il donne, comme le chloral ordinaire, un hydrate cristallisé.

C'est cet hydrate qu'on utilise en thérapeutique; ses propriétés chimiques sont à peu près identiques à celles de son homologue. Son action physiologique est également la même; mais, d'après Liebreich, il a le grand avantage de ne jamais produire le ralentissement du pouls et de la respiration.

1. Page 4.

Il a été étudié en France par MM. Worms et Weill et par M. Bouchut qui conclut ainsi : « Pour les personnes qui ne voudront que dormir, le butylchloral pourra être administré; mais, si l'on veut anesthésier, il devra être mis de côté. »

Sa saveur est moins âcre et moins désagréable que celle du chloral ordinaire, mais il est moins actif et, à doses égales, ses effets sont moins sûrs.

Essai. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Décomposé par la potasse, il doit donner 62 gr. 40 de chloroforme pour 100 grammes de chloral.

Formes. Il est employé en potion, pilules, lavement; en injections sous-cutanées, il produit des eschares.

Solution :	Butylchloral hydraté.........	10 gr.
	Alcool } ãã...............	10 —
	Glycérine }	
	Eau distillée.................	60 —

1 cuillerée à bouche contient 2 grammes de butylchloral.

Vu : bon à imprimer,
LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE,
E. JUNGFLEISCH.

Vu :
LE DIRECTEUR DE L'ÉCOLE,
G. PLANCHON.

Vu et permis d'imprimer,
LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

INDEX ALPHABÉTIQUE

D

E

F

Coulommiers. — Imp. P. BRODARD.